This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM-
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	und	des
Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.		*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band LIX.		Band LXXXVI.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1846.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LIX.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1846.

Chemistry Lib.

QD 1
J8
v. 59-60
CHEMISTRY
LIBRARY
BIOCHEM.
LIBRARY

Inhaltsanzeige des LIX. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Ueber die Zersetzungsproducte des Leims durch Chromsäure; von Adolph Schlieper	1
Ueber das cyansaure Amyloxyd; von Demselben	23
Ueber die rothe Färbung der Manganoxydsalze; von A. Völker	27
Notiz über die Löslichkeit der Hydrate von Eisen-, Kupfer- und Kobaltoxyd in Kalilauge; von Demselben	34
Ueber einige Schwefelmanganverbindungen; von Demselben	35
Ueber eine allgemeine Entstehungsweise der Säuren $(CH)_n O_4$ mit dem Siedpunkt unter 300° C.; von J. Redtenbacher	41
Das Guanin und seine Verbindungen; von B. Unger	56
Die Ueberharnsäure; von Demselben	69
Ueber die vermeintliche Entstehung des Fettes aus Zucker mittelst Galle; von Dr. H. Meckel	74
Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit; von W. Heintz	79
Ueber die zuckerige oder Glucosegährung; von Bouchardat	80
Untersuchung über das Königswasser und ein besonderes Product, dem es seine Eigenschaften verdankt; von A. Baudrimont	87
Ueber zwei neue Reihen von Sauerstoffdoppelsalzen mit Goldoxydul; von C. Himly	95
Ueber den Gehalt von Schwefelarsenik in Schellak; von W. Büchner	96

M644293

Seite

Ueber die Producte der Oxydation des ätherischen Fenchelöls durch Chromsäure; von C. W. Hempel 104

Beiträge zur Kenntnifs des Cholesterins; von L. Schwendler und E. Meifsner 107

Ammoniakgehalt der Gletscher; von E. N. Horsford 113

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse von einigen, bei der quantitativen Analyse als Bestimmungsformen dienenden Niederschläge; von R. Fresenius 117

Verkaufsanzeige 128

Zweites Heft.

Untersuchungen über Galle; von Med. Dr. E. Frhrn. v. Gorup-Besanez 129

Ueber das Berberin; von Th. Fleitmann 160

Untersuchungen über das Cumarin; von Hermann Bleibtreu . . 177

Beiträge zur Kenntnifs des Einflusses des chemischen Momentes im Boden auf die Vertheilung der Pflanzen; von. Dr. F. Hruschauer 198

Ueber die Salpetersäurebildung bei eudiometrischen Verbrennungen Stickstoff enthaltender Gase; von Dr. H. Kolbe 208

Ueber die Verbindungen der Phosphorsäure mit Anilin; von Eduard Chambers Nicholson 213

Ueber Glycyrrhizin; von Dr. T. Lade 224

Ueber die chemischen Verhältnisse des Rutheniums, verglichen mit denen des Iridiums; von Dr. C. Claus 234

Ueber das Glycerin; von F. Rochleder 260

Berichtigung über die Zusammensetzung des Eigelbs; von Dr. F. Kodweifs 261

Analyse der Asche von den Blättern der weifsen Rübe (Brassica Rapa L.); von Jos. Namur 264

Drittes Heft.

Seite

Ueber die Atomgewichte des Silbers und Kohlenstoffs; von Dr. A. Strecker 265

Ueber das Aequivalentgewicht des Chlors; von Marignac . . . 284

Ueber die Einwirkung der Cyansäure auf Alkohol und auf Aldehyd von J. Liebig und F. Wöhler 291

Untersuchung der Kaffebohnen; von Dr. F. Rochleder 300

Ueber die krystallisirte Galle; von Fr. Verdeil 311

Ueber die Producte, welche bei der trocknen Destillation des zimmtsauren Kupferoxyds gebildet werden; von C. W. Hempel . . 316

Untersuchungen über die Entwickelung der mineralischen Substanzen in dem Knochensystem des Schweins; von Boussingault . . 322

Ueber die chemische Untersuchung der Soolmutterlauge zu Unna; von J. Liebig 330

Ueber die Zusammensetzung des sogenannten Schwefelcyans und über eine neue schwefelhaltige Säure der Mellonreihe; von Alexander Jamieson 339

Ueber eine neue Bildungsweise von metaphosphorsaurem Natron; von Demselben 350

Ueber Oxydation; von P. C. Boudault 351

Ueber die Wirkung der Kohle auf Metallsalze und einige vegetabilische Stoffe; von Fr. Weppen 354

Ueber die Gährung des Weins in offenen Gefäfsen; v. Dr. G. Crasso 359

Mineralanalysen; mitgetheilt von Dr. Otto Bernhard Kühn . . 363

Ueber das Vorkommen von Mannit in den Wurzeln von Triticum repens; von A. Völcker 380

Chemische Notizen; von Dr. J. E. de Vry 383

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LIX. Bandes erstes Heft.

Ueber die Zersetzungsproducte des Leims durch Chromsäure;

von *Adolph Schlieper.*

Gegenwärtige Untersuchung wurde ursprünglich in der Absicht unternommen, die Angaben von Persoz und Marchand über die Erzeugung der Blausäure durch Oxydation des Leims, vermittelst Chromsäure, zu prüfen, besonders da letzterer noch anführte, dafs durch diese Operation Bittermandelöl erzeugt würde, aus welchem er durch Behandlung mit Kali Benzoësäure erzeugt hätte; jedoch hat Marchand von den beiden letzteren Producten keine Analyse gemacht und sich blofs begnügt, dieselben nach ihren physikalischen Eigenschaften zu charakterisiren.

Die Angabe, dafs sich Benzoësäure durch Oxydation des Leims bilden soll, war zu interessant, um sie nicht durch genauere Prüfung zu bestätigen, vorzüglich da die Benzoësäure in der neueren Zeit eine wichtige Rolle in der Umsetzung der thierischen Gebilde zu spielen scheint, besonders seitdem Dessaignes die Hippursäure durch Einwirkung von Säuren in Benzoësäure und Leimzucker zerlegt hat; zwei Körper, welche, obgleich früher so weit von einander entfernt, sich doch jetzt

so nahe gerückt sind. Es war also keineswegs unwichtig, den Beweis zu führen, dafs *beide* wiederum ihre Entstehung der Zersetzung des Leims verdankten, welche Thatsache, wenn sie bestätigt werden konnte, gewifs einen Rückschlufs auf die Bildung der Hippursäure im Organismus erlauben dürfte.

Im Verlaufe der Arbeit boten sich jedoch so manche neue Thatsachen und Erscheinungen dar, dafs an eine ausführliche Untersuchung der auftretenden Producte in der kurzen mir noch vergönnt gewesenen Zeit nicht zu denken war, und ich habe mich also blofs darauf beschränken müssen, die einzelnen Körper der Analyse zu unterwerfen und sie näher zu classificiren, um so wenigstens den Weg zu neuen Untersuchungen gebahnt zu haben, welche sicherlich zu interessanten Resultaten führen werden. Dafs Hr. Prof. v. Liebig mich bei dieser Arbeit auf's Freundschaftlichste unterstützt hat, brauche ich kaum zu erwähnen.

Um die Einwirkung der Chromsäure auf Leim in einigen vorläufigen Versuchen kennen zu lernen, wurde eine kleine Portion desselben in einer ungefähr 1½ Liter haltenden Retorte mit saurem chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser destillirt, genau in dem Verhältnifs, was Marchand für die Erzeugung der Blausäure am vortheilhaftesten gefunden hat, nämlich auf 2 Thl. gewöhnlichen Tischlerleim 8 Thl. saures chromsaures Kali, 15 Thl. Schwefelsäure und 50 Thl. Wasser, jedoch habe ich später gefunden, dafs man die Menge der Schwefelsäure unbeschadet der Operation etwas vermindern kann, während eine Vermehrung des Leims oder des Wassers das unfehlbare Mifslingen der Operation nach sich ziehen würde, es bildet sich im letzteren Falle, nach Marchand, nur Ameisensäure, was ich bestätigen kann, zugleich ohne von den flüchtigen Producten begleitet zu seyn, welche bei Befolgung des angegebenen Verhältnisses auftreten. Man läfst den Leim zuerst in

Wasser aufquellen und fügt dann die Schwefelsäure hinzu, worauf sich der Leim durch die entstandene Erwärmung mit Leichtigkeit zertheilt, nach dem Erkalten fügt man die Flüssigkeit zu dem schon in der Retorte befindlichen, feingepulverten chromsauren Kali und destillirt bei guter Abkühlung. Die Destillation geht sehr leicht von Statten, indem die Flüssigkeit in der Retorte ganz ruhig kocht, wobei sie sich von erzeugtem Chromoxyd immer mehr und mehr grün färbt; ganz am Ende, wenn die Masse stark anfängt zu schäumen, unterbricht man die Operation. Leimzucker konnte niemals im Retortenrückstande, bei welchem Zeitpunkte der Destillation derselbe auch untersucht werden mochte, aufgefunden werden. Das Destillat ist weifslich trübe, reagirt sauer und riecht stark nach Blausäure, welche darin in bedeutender Menge nachgewiesen werden konnte; zur Auffindung des vermeintlichen Bittermandelöls wurde die Flüssigkeit mit Quecksilberoxyd geschüttelt und dann darüber abdestillirt, wobei die Blausäure, mit dem Quecksilberoxyd verbunden, zurückblieb und etwas vorhanden gewesene Ameisensäure zersetzt wurde, denn es liefs sich in der Retorte, in der die Rectification vorgenommen wurde, eine ziemlich starke Gasentwickelung, kurz vor beginnendem Sieden, bemerken, welche nur in der Gegenwart von Ameisensäure ihre Erklärung finden konnte. Das bei der Rectification zuerst übergehende Product wurde besonders aufgefangen und besafs einen starken Geruch nach ätherischen Oelen, entfernt an Bittermandelöl und Salicylwasserstoff erinnernd, das später kommende Destillat roch schwach nach Essigsäure, vermischt mit dem Geruch nach flüchtigen Fettsäuren und schmeckte und reagirte schwach sauer, in demselben schwammen weifse Flocken, jedoch spärlich, umher. Die das Oel enthaltende erste Portion des Destillats wurde nun zwei- bis dreimal für sich destillirt und immer nur die ersten Portionen aufgefangen; auf diese Weise wurde eine geringe Quantität einer Flüssigkeit er-

halten, auf der einzelne Oeltröpfchen schwammen, welche schon kein Bittermandelöl seyn konnten, da dieses schwerer als Wasser ist. Um jedoch die Angabe Marchand's zu prüfen, wurde die Flüssigkeit mit Kali versetzt, und nachdem sie einige Zeit an der Luft gestanden hatte, mit einer Säure übersättigt; von Benzoësäure schied sich keine Spur aus, wohl entwickelte sich aber ein nicht zu verkennender Geruch nach Baldriansäure. Ich werde jetzt die Thatsachen abhandeln, wie sie sich mir im Laufe der Untersuchung darboten.

Flüchtige Säuren.

Da nach diesen vorläufigen Versuchen die Ausbeute von dem besagten ölartigen Producte und den auftretenden flüchtigen Säuren aufserordentlich gering ist, mufsten grofse Quantitäten Leim der Destillation unterworfen werden, was eine sehr lästige Operation ist, indem wegen der grofsen Menge Wasser, welche das Verhältnifs erfordert, nur immer geringe Quantitäten Leim auf einmal zersetzt werden können. So sind zu 2 Pfund Leim schon 50 Pfund Wasser, 15 Pfund Schwefelsäure und 8 Pfund saures chromsaures Kali erforderlich, und doch beträgt die Quantität des, aus diesem Mengenverhältnifs erhaltenen Oels nur einige Drachmen. Am besten liefs sich die Destillation in grofsen Schwefelsäureballons vornehmen, welche die eben erwähnte Portion auf einmal fafsten. Das erhaltene rohe Destillat wurde sodann in grofsen Retorten über Quecksilberoxyd rectificirt und dann, wie gesagt, die ersten Portionen blofs aufgefangen. Man kann durch den Geschmack der übergehenden Flüssigkeit leicht erkennen, bei welchem Zeitpunkt die Operation unterbrochen werden mufs, denn so wie das Destillat den brennenden aromatischen Geschmack verloren und einen rein sauren angenommen hat, ist alles Oel schon übergegangen. Die Menge der abzudestillirenden Flüssigkeit beträgt ungefähr $\frac{1}{15}$ oder $\frac{1}{20}$ der

ganzen Quantität. Auf die das Oel enthaltenden Destillate werde ich in der Folge zurückkommen.

Um die vorhandenen flüchtigen Säuren zu untersuchen, wurde ein Theil des rohen Destillats über Quecksilberoxyd rectificirt und nach Entfernung der ersten Antheile des Destillats, die das erwähnte Oel enthalten, mit der Destillation fortgefahren; auf diese Weise wurde als Product eine trübe Flüssigkeit erhalten, welche die flüchtigen Säuren in Auflösung enthielt. Dieselben wurden mit Barytwasser neutralisirt, abgedampft und die Barytsalze nachher durch schwefelsaures Natron zersetzt, die entstandene Natronverbindung wurde in einer Retorte mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Das Destillat war demnach eine concentrirte wässerige Lösung der flüchtigen Säuren, es war trübe, anfangs kamen einige Oeltröpfchen, die sich nachher wieder lösten, die Flüssigkeit besafs einen starken Geruch nach Essig und nach Käse.

Um die vorhandene Essigsäure von der sie begleitenden fetten Säure zu trennen, wurde die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron gesättigt und zur Trockne abgedampft, das trockne gepulverte Natronsalz wurde dann in einem engen kleinen Glascylinder mit Schwefelsäure übergossen, die auf einen Theil Schwefelsäure drei Theile Wasser enthielt. Die Flüssigkeit theilte sich in zwei Schichten, in eine wässerige, welche jedoch theilweise krystallisirte und in eine ölige, welche auf der Oberfläche schwamm. Die geringe Menge der ausgeschiedenen fetten Säure wurde mit einer Pipette abgenommen und die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit destillirt, wobei schwefelsaures Natron und überschüssig zugesetzte Schwefelsäure zurückblieb; das Destillat besafs alle Eigenschaften der *Essigsäure*, nur dafs sie noch einen schwachen Beigeruch nach Käse hatte. Zur Analyse wurde ein Theil derselben mit Ammoniak gesättigt und mit salpetersaurem Silber siedend heifs gefällt. Das sich abschei-

dende Silbersalz gab nach dem Trocknen bei 100° in zwei Analysen 68,20 und 68,01 pC. Silberoxyd, während reines essigsaures Silberoxyd 69,48 pC. Silberoxyd enthält. Die analysirte Essigsäure enthielt also in geringer Menge einen Körper beigemengt, welcher ihr Atomgewicht erhöhte.

Um ein reines essigsaures Silberoxyd zu erhalten, wurde die Essigsäure mit kohlensaurem Natron gesättigt und das essigsaure Natron durch Umkrystallisiren gereinigt, durch heifses Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd wurde dann ein reines essigsaures Silber dargestellt.

0,616 Grm. essigsaures Silberoxyd gaben 0,400 Grm. Silber, entsprechend 0,4295 Grm. Silberoxyd. Berechnet ist :

		berechnet		gefunden
4 Äeq.	Kohlenstoff	300,0	14,84	„
3 „	Wasserstoff	37,5	1,79	„
3 „	Sauerstoff	300,0	13,89	„
1 „	Silberoxyd	1451,6	69,48	69,56
1 „	essigsaures Silberoxyd	2089,0	100,00.	

Bei dem Abheben der erwähnten fetten Säure, vermittelst einer Pipette, konnte eine kleine Verunreinigung durch die darunter befindliche Flüssigkeit, welche Essigsäure, Schwefelsäure und schwefelsaures Natron enthielt, nicht vermieden werden, sie wurde also in ein kleines Retörtchen gebracht und destillirt; zuerst kamen klare Oeltropfen, welche sich aber in der später kommenden wässerigen Flüssigkeit leicht lösten; ganz am Ende, als der Retortenrückstand durch die zersetzende Einwirkung der Schwefelsäure schon ganz schwarz geworden war, sammelte sich im Retortenhalse eine krystallinische Substanz welche nach Erwärmung desselben in dicken öligen Tropfen überging, die gleich zu einer weifsen strahlig krystallinischen, Masse erstarrten; letztere löste sich in kaltem Wasser nicht,

wohl aber in einer gröfseren Menge kochenden Wassers, welche Lösung sich beim Erkalten mit grofsen, weifsen, glänzenden Schuppen erfüllte. Ich werde gleich auf diesen Körper zurückkommen.

Um die fette Säure von beigemengter Essigsäure zu befreien, wurden zu dem erhaltenen Destillat Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium gesetzt, bis die ganze Flüssigkeit zu krystallisirtem Chlorcalcium erstarrte und sich blofs auf der Oberfläche eine kleine Menge der fetten Säure befand, welche abgegossen werden konnte; auf diesem Wege bleibt alle Essigsäure mit dem Chlorcalcium verbunden. Die fette Säure bildet ölige Tropfen, mischt sich nicht mit Wasser und ist reine *Baldriansäure*. Durch Sättigen mit Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silber wurde ein Silbersalz dargestellt. Die Menge desselben war jedoch zu gering, um eine vollkommen richtige Analyse erwarten zu lassen.

0,1435 Grm. Substanz gaben 0,075 Grm. Silber = 0,08054 Grm. Silberoxyd.

In Procenten berechnet, entspricht dieses 56,11 pC. Silberoxyd, während baldriansaures Silber 55,53 pC. Silberoxyd verlangt. Versuch und Theorie stimmen hinlänglich genau, um die Gegenwart der Baldriansäure aufser allen Zweifel zu setzen.

Da die eben erwähnte, in der Baldriansäure gelöst gewesene krystallinische Substanz saure Eigenschaften zeigte, so wurde folgendes Verfahren eingeschlagen, sie in gröfserer Menge zu erhalten. Alle rückständigen Flüssigkeiten, von denen das Oel abdestillirt worden war, und welche also Cyanquecksilber, Essigsäure, Baldriansäure und die erwähnte krystallinische Substanz enthielten, wurden mit kaustischem Kali etwas übersättigt, filtrirt und bis auf ein sehr kleines Volum abgedampft. Anfangs, schon nach dem Zusatz von Kali, wurde die Flüssigkeit ganz milchig

getrübt, von der Ausscheidung irgend eines schwerlöslichen Quecksilbersalzes; beim Abdampfen bildete sich bald ein schwerer Niederschlag, welcher sich beim weiteren Abdampfen immer mehr vermehrte, und ganz am Ende setzten sich nach dem Erkalten eine Menge von kleinen Krystallen eines schweren Quecksilbersalzes ab. Die abfiltrirte Flüssigkeit war klar und bestand aus concentrirten Lösungen von Cyanquecksilber mit essigsaurem, baldriansaurem und etwas kohlensaurem Kali und der Verbindung des krystallinischen Körpers mit Kali; durch Zusatz von Salpetersäure wurde letzterer in weifsen, schönen, perlmutterglänzenden Blättchen abgeschieden, zu denen fast die ganze Flüssigkeit erstarrte; sie wurden abfiltrirt, mit kaltem Wasser abgewaschen und in heifsem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle besafsen vollkommen das Aussehen und alle Eigenschaften der *Benzoësäure*, welches auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0,2939 Grm. Substanz gaben, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, 0,741 Grm. Kohlensäure und 0,1355 Grm. Wasser.

Dieses giebt in Procenten berechnet :

Kohlenstoff	68,76
Wasserstoff	5,12
Sauerstoff	26,12
	100,00.

Diese Zahlen entsprechen vollkommen der Zusammensetzung der *Benzoësäure*, wie sich aus der Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt :

		Theorie		gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050,0	68,85	68,76
6 »	Wasserstoff	75,0	4,91	5,12
4 »	Sauerstoff	400,0	26,24	26,12
1 »	Benzoesäure	1525,0	100,00	100,00.

Um diese Analyse noch mehr zu bestätigen, wurde das Silbersalz der Benzoësäure dargestellt; letztere wurde genau mit Ammoniak gesättigt und mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, worauf der entstandene käsige Niederschlag in kochendem Wasser gelöst wurde; beim Erkalten der heifs filtrirten Lösung schied sich das benzoësaure Silberoxyd in schön glänzenden, weifsen, langen, plattgedrückten Nadeln ab.

0,3247 Grm. Substanz gaben 0,1522 Grm. Silber, entsprechend 0,1642 Silberoxyd.

In Procenten berechnet, giebt dieses :

		berechnet		gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	1050,0	32,47	»
5 »	Wasserstoff	62,5	2,18	»
3 »	Sauerstoff	300,0	14,67	»
1 »	Silberoxyd	1451,6	50,68	50,57
		2864,1.		

Somit wäre die Erzeugung der Benzoësäure aus dem Leime bewiesen; die weifsen krystallinischen Flocken, welche bei den Destillationen immer auftreten und eine Trübung der Flüssigkeiten verursachen, können demnach nichts anderes als Benzoësäure seyn.

Zurückbleibende Quecksilbersalze.

Wie erwähnt wurde, blieb nach dem Abfiltriren der Lösung der Kalisalze auf dem Filter eine bedeutende Menge eines schweren, grauweifsen, mit einzelnen Krystallen untermengten Niederschlages zurück, der mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann mehrmals mit Wasser ausgekocht wurde. Der gröfsere Theil löste sich auf und wurde abfiltrirt, zurück blieb ein grauweifser, schwerer, schlammiger Niederschlag, welcher nicht weiter untersucht wurde.

Die abfiltrirte Lösung setzte, nach dem Erkalten und längern Stehen, an den Wänden und auf dem Boden des Becherglases eine schöne Krystallisation ab. Es bildeten sich grofse Mengen kleiner, dicker, zu Büscheln vereinigter Nadeln von schwefelgelber Farbe, welche ziemlich löslich in heifsem, dagegen sehr schwerlöslich in kaltem Wasser sind und eine grofse specifische Schwere haben. Es ist dieses ein neues Quecksilbersalz, dessen merkwürdigste Eigenschaft wohl die ist, dafs es, trocken erhitzt, mit ziemlicher Heftigkeit explodirt; geschieht das Erhitzen in einem Probirröhrchen, so bekleiden sich die Wände desselben mit einer Schicht metallischen Quecksilbers; durch Stofsen und Schlagen explodirt das Salz nicht. Mit Salzsäure übergossen, entwickelt sich eine grofse Menge Cyanwasserstoffsäure, und aus der Lösung krystallisirt Sublimat, das Salz löst sich ferner leicht in Schwefelsäure, und nach dem Zusatz von Wasser fällt basisch-schwefelsaures Quecksilber als ein gelber Niederschlag, während Cyanquecksilber in Lösung bleibt.

Bei dem Verbrennen mit Kupferoxyd wurde ein relatives Verhältnifs von Stickstoff zu Kohlensäure wie 1 : 2 beobachtet.

Ferner gaben 1,3725 Grm. Substanz, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, 0,266 Grm. Kohlensäure.

2,8275 Grm. Substanz gaben 2,790 Grm. Schwefelquecksilber, entsprechend 2,4074 Grm. Quecksilber.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das Salz die Formel:

$$Hg\ Cy + HgO,$$

wie sich aus der Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt:

		Theorie		gefunden
2 Aeq.	Quecksilber	2500	85,48	85,14
2 »	Kohlenstoff	150	5,14	5,99
1 »	Stickstoff	175	5,98	5,15
1 »	Sauerstoff	100	3,40	3,72.

Das Salz enthält kein Wasser, wird aber beim anhaltenden Erhitzen bei 100° grau und verwandelt sich dadurch theilweise in ein Oxydulsalz. Aus dem Verhalten und der Zusammensetzung dieser Verbindung ergiebt sich, dafs sie identisch mit dem einfach basischen Quecksilbercyanid ist, welches Berzelius unter diesem Namen in seinem Lehrbuche III. Band S. 871 beschrieben hat.

Flüchtige Oele.

Ich kehre jetzt zu den schon erwähnten flüchtigen Producten zurück, welche in der wässerigen ersten Portion des Destillates enthalten sind. Um sie zu gewinnen, wurde dasselbe zu wiederholtenmalen destillirt und immer nur die ersten Antheile aufgefangen, die dann wiederum der Destillation unterworfen wurden. Endlich wurde eine wässerige Flüssigkeit erhalten, auf deren Oberfläche sich das flüchtige Product als ölige Schicht abschied, durch Sättigen des Wassers mit Chlorcalcium, Abheben des Oeles und mehrere Rectificationen über geschmolzenes Chlorcalcium wurde dasselbe rein zu erhalten gesucht. Die Untersuchung und Analyse desselben boten mir jedoch anfangs, wo mir nur immer kleine Mengen davon zu Gebote standen, grofse Schwierigkeiten dar; wohl vier- bis fünfmal habe ich dasselbe dargestellt und bei den unter sich übereinstimmenden Analysen immer verschiedene Resultate erhalten, das einemal 2 — 3 pC. Kohlenstoff mehr, das anderemal weniger. Nichts liefs vermuthen, dafs nur ein Gemenge zweier Körper analysirt worden war. Obgleich der Siedepunkt der analysirten Producte, so gut er bei den kleinen Quantitäten zu bestimmen war, oft um 10 pC. differirte, so schrieb ich diese Differenz doch nur einem verschiedenen Wassergehalte zu, da die in verschiedenen Bereitungen erhaltenen Oele mit Alkalien immer die nämlichen einfachen Zersetzungsproducte lieferten; endlich fand ich jedoch,

dafs mit erhöhtem Siedepunkte auch der Kohlenstoffgehalt zunehme, wodurch es klar wurde, dafs das erhaltene ölige Product aus wenigstens zwei verschiedenen Körpern bestehen mufste. Da die Trennung dieser beiden Körper nur auf dem verschiedenen Siedepunkt derselben beruhte, so mufsten gröfsere Quantitäten dieser Körper dargestellt werden; bei diesen Darstellungen gelang es dann, noch ein drittes flüchtiges Product nachzuweisen, welches zwar früher schon bemerkt wurde, aber der geringen Quantitäten halber nicht abgeschieden werden konnte.

Zur Darstellung des Oeles wurde, wie erwähnt, das von Blausäure gänzlich freie Destillat immer wieder erneuerten Destillationen unterworfen; das übergehende Oel wurde jedoch dabei immer von einer, in grofser Menge auftretenden flockigen weifsen Masse begleitet, welche sich im Vorstofs und im Kühlapparate verdichtete und nichts anderes als Benzoësäure war, die sich in dem öligen Product in grofser Menge löst. Um letztere zu entfernen, wurde das Destillat, auf dem sich schon die gröfste Menge des Oeles abgesondert hatte, noch einmal über gebrannte Magnesia rectificirt, indem ein stärkeres Alkali unfehlbar eine Zersetzung des Oeles herbeigeführt haben würde; die Benzoësäure wurde dadurch vollkommen zurückgehalten. Da die Destillation bei nur sehr schwachem Sieden der Flüssigkeit bewerkstelligt wurde, so ging das meiste Oel schon als solches über, nur von wenigem Wasser begleitet; später kam ein ganz mit Oel gesättigtes Wasser, welches jedoch bald ganz trübe und milchicht wurde, bei diesem Zeitpunkte wurde die Vorlage gleich gewechselt und das nun kommende Product besonders aufgefangen. Aus der übergehenden, ganz trüben Flüssigkeit schieden sich bald kleine, dickflüssige Oeltropfen aus, die im Wasser zu Boden sanken und einen auffallend starken Geruch nach Zimmtöl besafsen; ich werde auf diesen Körper gleich zurückkommen.

Auf diese Weise wurden ungefähr 1½ Unze rohes Oel er-

halten, wasserklar, dünnflüssig und von angenehm durchdringendem Geruch; um es zu entwässern, wurde es mit mehrmals erneuerten groben Stückchen von Chlorcalcium in Berührung gebracht. Das klare abgegossene Oel wurde sodann in einer kleinen Retorte mit eingesenktem Thermometer zuerst im Wasserbade der Rectification unterworfen, wo für gute Abkühlung Sorge getragen wurde. Schon bei 68° begann das Oel zu sieden, der Siedepunkt stieg jedoch schnell auf 71 — 72° und blieb dort längere Zeit constant, nachher fing derselbe an langsam zu steigen; als derselbe bei 90° angekommen war, wurde die Vorlage gewechselt und das Product, was zwischen 90 und 110° überging, besonders aufgefangen als mittlere Portion, welche beide Producte enthält. Nachher wurde die Destillation mit Hülfe einer Spirituslampe fortgesetzt und als drittes Product ein Oel aufgefangen, dessen Siedepunkt zwischen 110 und 140° C. lag.

Das erste und letzte Destillat enthielten jetzt als Hauptbestandtheile die zwei Körper, aus denen das Gemenge der Oele besteht. Das schwerflüchtige Oel, welches bei 110 — 140° übergegangen war, wurde dann abermals vorsichtig in einer kleinen Retorte destillirt. Der Siedepunkt stieg rasch auf 122°, bei welcher Temperatur er längere Zeit constant blieb, hierauf fing er an langsam bis 130° zu steigen. Das bei 122 — 130° übergehende Destillat wurde besonders aufgefangen und einer abermaligen Destillation unterworfen, bei welcher nur das Product aufgefangen wurde, welches zwischen 124 — 127° überging, da der Siedepunkt bei dieser Temperatur lange constant blieb; dieser so erhaltene Körper wurde als rein angesehen. Ich benenne denselben *Valeronitril*, weil er die, dem von Fehling entdeckten und durch Destillation des benzoësauren Ammoniaks erhaltenen Benzonitril, analoge Verbindung der Baldriansäure ist.

In viel gröfserer Menge, als die vorige Verbindung, tritt

der leichtflüchtige Körper auf, welcher den gröfsten Theil des zwischen 68 — 90° C. überdestillirten Productes ausmacht, aber noch viel schwieriger zu reinigen ist; immerfort wird er durch kleine Mengen Valeronitril verunreinigt, da die Tension des Valeronitrildampfes bei 68—69° C., dem Siedepunkte der leichtflüchtigen Verbindung, durchaus nicht unbeträchtlich ist. Letztere wurde ebenfalls durch zwei folgende Destillationen rein erhalten, indem zuerst nur das Product aufgefangen wurde, welches von 68 — 76° siedet und bei der zweiten Destillation nur das Oel aufgefangen wurde, welches einen Siedepunkt von 68 — 71° hatte und als der reine Körper betrachtet wurde; ich bezeichne ihn mit dem Namen *Valeracetonitril*, da er die Elemente von Essigsäure und Valeronitril enthält und dem letztern Körper in allen seinen Eigenschaften aufserordentlich ähnlich ist. Ich will jedoch durchaus nicht einem bessern Namen vorgreifen, welcher sich nach genauerem Studium dieser Verbindung für dieselbe eignen möchte.

Von den beiden reinen Körpern besafs ich eine nur zur Analyse derselben ausreichende Quantität und konnte defshalb leider mit den reinen Körpern nur wenige Versuche anstellen, jedoch ist die Constitution und sind die Eigenschaften beider Körper so aufserordentlich ähnlich, fast gleich, dafs viele ihrer Eigenschaften an einem Gemenge beider studirt werden konnten; da die Unterschiede beider fast nur in der Zusammensetzung und den theilweise verschiedenen Producten bei ihrer analogen Zersetzung durch Alkalien liegen; wo bei der Zersetzung der einen Verbindung blofs Baldriansäure und Ammoniak auftritt, spaltet sich die andere in Ammoniak, Baldriansäure und Essigsäure. Ich würde es kaum wagen, die bestimmte Zusammensetzung der so schwer zu trennenden Körper anzugeben, wenn dieselbe nicht gerade in der einfachen Zerlegung dieser beiden Körper durch Alkalien ihre Hauptstütze fände, wodurch ihre Analyse bestätigt wird.

Valeronitril.

Das Valeronitril gab bei der Analyse folgende Resultate. Ein Theil desselben gab, mit Kupferoxyd verbrannt, ein relatives Verhältnifs von Kohlenstoff zu Stickstoff wie 10 : 1, oder in 7 Röhren wie 1927 : 198.

I. 0,2797 Grm. Substanz gaben, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, 0,7365 Grm. Kohlensäure und 0,260 Wasser.

II. 0,344 Grm. Substanz gaben 0,9080 Grm. Kohlensäure und 0,3355 Grm. Wasser.

III. 0,3003 Grm. Substanz gaben, nach der Methode von Will und Varrentrapp, mit Natronkalk verbrannt, 0,8040 Grm. Platinsalmiak.

Aus diesen Analysen berechnen sich folgende procentische Zahlen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	71,87	71,98	„
Stickstoff	„	„	16,95
Wasserstoff	10,36	10,83	„

Diesen procentischen Zahlen entspricht ganz genau die Formel:

$$C_{10}\ H_9\ N,$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt :

		Theorie		im Mitt. gefunden
10 Aeq.	Kohlenstoff	750,0	72,28	71,93
9 „	Wasserstoff	112,5	10,84	10,60
1 „	Stickstoff	175,0	16,86	16,95
1 „	Valeronitril	1037,5	100,00	100,00

Valeronitril ist also Baldriansäure, in der statt 3 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Stickstoff enthalten ist :

Wasserfreie Baldriansäure $= C_{10}\ H_9\ O_3$

Valeronitril . $= C_{10}\ H_9\ N.$

Es brauchen also blofs 3 Aeq. Wasser zuzutreten und diese Verbindung zerfällt ganz einfach in Baldriansäure und Ammoniak,

welche Umsetzung durch Alkalien mit der gröfsten Leichtigkeit vollzogen wird. Wenn das Valeronitril in der Kälte mit Kalilauge zusammengebracht wird, entwickelt sich schon nach einiger Zeit der Ammoniakgeruch.

Es stellt ein äufserst dünnflüssiges, klares, farbloses bewegliches Oel dar, von stark lichtbrechenden Eigenschaften. Es ist viel leichter als Wasser und hat ein specifisches Gewicht von 0,81; es löst sich in nicht unbedeutender Menge im Wasser auf, destillirt und mit den Dämpfen desselben leicht über, reagirt neutral, hat einen brennend aromatischen Geschmack und einen bittern, dem Bittermandelöl und Salicylwasserstoff ähnlichen Geruch, am meisten wohl ähnlich dem Geruch der Blätter von Prunus padus. Erhitzt entzündet es sich, mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht und brennt mit weifser, leuchtender Flamme, ohne zu rufsen, macht auf Papier einen verschwindenden Fettfleck. Salpetersäure hat keine Einwirkung auf dasselbe, eben so wenig Salzsäure; concentrirte Schwefelsäure zersetzt es, es bildet sich schwefelsaures Ammoniak und Baldriansäure, die frei wird. Ammoniak hat nicht die geringste Einwirkung auf dasselbe. Ich habe nicht versucht, diesen Körper durch Erhitzen von baldriansaurem Ammoniak darzustellen, analog der Erzeugung von Benzonitril, weil es mir an nöthigem Material dazu fehlte, jedoch ist es sehr wahrscheinlich, dafs das Valeronitril auch auf diese Weise hervorgebracht werden kann.

Das Valeronitril löst sich in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs und siedet bei 125° C. Es wird durch Chlorgas und Brom unter dem Einflufs des Sonnenlichts zersetzt, indem sich Salzsäuregas bildet. Die entstandenen Producte wurden nicht näher untersucht.

Valeracetonitril.

Dieser Körper wurde ebenfalls zur Ausmittelung des relativen Verhältnisses von Kohlenstoff und Stickstoff mit Kupferoxyd

verbrannt, es ergab sich daraus ein relatives Verhältnifs von Kohlensäure zu Stickstoff, wie 13 : 1, oder in 8 Röhren wie 2156 : 194.

I. 0,2905 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,6546 Grm. Kohlensäure und 0,2485 Grm. Wasser.

II. 0,321 Grm. Substanz gaben 0,7187 Grm. Kohlensäure und 0,2672 Grm. Wasser.

III. 0,2648 Grm. Substanz gaben 0,5986 Grm. Kohlensäure und 0,227 Grm. Wasser.

IV. 0,2516 Grm. Substanz gaben 0,565 Grm. Kohlensäure und 0,216 Grm. Wasser.

V. 0,2715 Grm. Substanz gaben, bei der Verbrennung mit Natronkalk, 0,4925 Grm. Platinsalmiak.

VI. 0,3275 Grm. Substanz gaben, bei der Verbrennung mit Natronkalk, 0,586 Grm. Platinsalmiak.

Die Analysen I und II, die Analyse III und die Analysen IV, V und VI waren von verschiedenen Darstellungen, die letzten drei waren von der Darstellung, bei der auch das Valeronitril isolirt wurde.

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende Procente :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff*)	61,45	61,06	61,65	61,24	„	„
Wasserstoff	9,50	9,30	9,47	9,40	„	„
Stickstoff	„	„	„	„	11,48	11,33.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das Valeracetonitril genau die Formel :

$$C_{24}\ N_2\ H_{24}\ O_6,$$

wie sich aus der Zusammenstellung der berechneten und dem Mittel der gefundenen Zahlen ergiebt :

---

*) Der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt sind blofs durch die schwierig zu beseitigende Verunreinigung mit Valeronitril etwas zu hoch ausgefallen.

		Theorie		im Mittel gefunden
26 Aeq.	Kohle	1950	60,93	61,35
2 „	Stickstoff	350	10,94	11,40
24 „	Wasserstoff	300	9,37	9,42
6 „	Sauerstoff	600	18,76	18,83
1 „	Valeracetonitril	3200	100,00	100,00.

Ob das Aequivalent dieses Körpers richtig sey, oder ob es doppelt oder halbmal so grofs seyn mufs, darüber konnte ebensowohl, wie beim Valeronitril, blofs eine Bestimmung der Dampfdichte entscheiden, welche der Mangel an Substanz aber leider bei beiden Körpern nicht zu machen erlaubte.

Wie schon erwähnt, enthält dieser Körper die Elemente von Valeronitril und Essigsäurehydrat, wie sich aus folgender Gleichung ergiebt:

$$2\,(C_{26}\,H_{24}\,N_2\,O_6) = \begin{cases} 4\,(C_{10}\,H_9\,N) \\ 3\,(C_4\,H_4\,O_4) \end{cases}$$

es müssen daher zu 2 Aeq. dieses Körpers 9 Aeq. Wasser treten, um zu bilden:

4 Aeq. Baldriansäure $= C_{40}\,H_{36}\,O_{12}$
3 „ Essigsäure $= C_{12}\,H_9\,O_9$
4 „ Ammoniak $= H_{12}\,N_4$

$$C_{52}\,H_{57}\,O_{21}\,N_4 = 2\,(C_{26}\,H_{24}\,N_2\,O_6) + 9HO.$$

Die durch das letzte Schema ausgedrückte Umsetzung geht in der That mit der gröfsten Leichtigkeit von Statten, wenn dieser Körper kalt oder warm, sogar mit den schwächsten Alkalien in Berührung gebracht wird. Diese Zersetzung geht noch viel leichter und schneller von Statten als die gleiche Umsetzung des Valeronitrils; ich werde auf dieselbe gleich zurückkommen. In seinen Eigenschaften hat das Valeracetonitril die gröfste Aehnlichkeit mit Valeronitril, dem es ja auch in chemischer Hinsicht so nahe steht; es ist, wie dieses, eine dünnflüssige, farblose, klare, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit,

von einem angenehm ätherischen, dem Valeronitril ähnlichen Geruch, jedoch viel angenehmer als letzteres. Es ist aufserordentlich flüchtig und siedet schon bei 68—70°, einige Tropfen auf Papier gegossen, bringen einen Fettfleck hervor, der jedoch fast augenblicklich wieder verschwindet. Es schwimmt auf dem Wasser als ein klares Oel, gerade wie Aether, nur ist es in demselben viel löslicher wie dieser. Es hat ein specifisches Gewicht von 0,79. Es hat einen brennenden, ätherischen Geschmack, brennt mit wenig leuchtender Flamme, und entzündet sich sehr leicht. Salpetersäure, Salzsäure und Ammoniak haben nicht die geringste Einwirkung auf dasselbe. Schwefelsäure zersetzt es analog dem Valeronitril in Baldriansäure, Essigsäure und schwefelsaures Ammoniak. Von Aether und Alkohol wird es in jedem Verhältnifs gelöst. Durch Chlor und Brom findet eine Zersetzung, eine Wasserstoffvertretung Statt. Wird Chlor in reines Valeracetonitril geleitet, so findet eine heftige Entwicklung von Salzsäuredämpfen Statt, die Flüssigkeit erwärmt sich, und beim Erkalten und längern Stehen derselben scheiden sich aus derselben schöne weifse Krystalle einer neuen Chlorverbindung aus. Eben so wirkt Brom, das in einem verkorkten Glase längere Zeit mit Valeronitril in Berührung gelassen, wobei von Zeit zu Zeit das Glas geöffnet wurde; es schienen sich zwei Verbindungen zu bilden, eine flüssige, von einem fürchterlichen, Nase und Augen angreifenden Geruch, und eine feste, welche in kleinen Nadeln krystallisirte.

Ich habe schon erwähnt, dafs mir von den reinen Körpern zu wenig zu Gebote stand, um die Zersetzung eines jeden einzelnen durch Alkalien zu studiren. Es blieb mir also nichts anders übrig, als ein Gemenge von beiden dazu zu verwenden. Der mittlere Theil des Oeles, welcher von 80 — 110° überdestillirte, wurde in einer grofsen Retorte mit einer verdünnten Kalilauge im Sieden erhalten; es entwickelte sich dabei eine reichliche Menge Ammoniak; das überdestillirte, der Zersetzung

entgangene Oel wurde immer wieder in die Retorte zurückgegossen, bis dasselbe ganz verschwunden war. Die farblose alkalische Lösung wurde nun mit etwas Schwefelsäure neutralisirt und zur Trockne abgedampft, das trockne zerriebene Salz dann in einem geeigneten Gefäfs auf dieselbe Weise, wie früher schon beschrieben wurde, mit etwas mit Wasser verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wodurch sich auf der Oberfläche bald eine dicke Schichte einer fetten Säure abschied, welche mit einer Pipette abgenommen wurde. Die darunter befindliche, wässrige, halb krystallisirte Schichte roch stark nach Essigsäure; die letztere wurde davon abdestillirt und an Natron gebunden; da das essigsaure Natron jedoch durch einen unglücklichen Zufall verloren ging, mufste ich mich darauf beschränken, die Essigsäure auf einem andern Wege nachzuweisen. Die mit der Pipette abgezogene fette Säure wurde nun mehrmals mit Wasser geschüttelt und durch Chlorcalcium abgeschieden, um sie von Essigsäure zu befreien, und nachher zur Reinigung vom Chlorcalcium der Destillation unterworfen. Die auf diese Weise ganz rein und wasserklar erhaltene *Baldriansäure* wurde behufs der Analyse mit Ammoniak gesättigt und dann durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Das ganz weifs erhaltene baldriansaure Silber gab bei der Analyse folgende Resultate.

I. 0,3985 Grm. Substanz gaben 0,2055 Grm. Silber.

II. 0,496 Grm. Substanz gaben 0,2090 Grm. Silber.

III. 0,339 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,359 Grm. Kohlensäure und 0,1325 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen vollkommen der Formel

$$Ag\ O,\ C_{10}\ H_9\ O_3,$$

wie sich aus der Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt :

		Theorie.		gefunden.		
				I.	II.	III.
10 Aeq.	Kohlenstoff	750,0	28,69	„	„	28,88
9 „	Wasserstoff	112,5	4,30	„	„	4,34
3 „	Sauerstoff	300,0	11,48	„	„	„
1 „	Silberox.	1451,6	55,53	55,38	55,28	„
1 „	Bald. Silb.	2614,1	100,00			

Da nun Baldriansäure und Ammoniak nachgewiesen waren, blieb jetzt blofs die Nachweisung der sich bildenden Essigsäure übrig, welche noch mit einem andern Versuche vereinigt werden konnte. Da sich nämlich das Valeronitril viel schwieriger zersetzt, als die zuletzt beschriebene Verbindung, so war es möglich, dafs man dasselbe durch Behandlung mit schwachen Alkalien bis zu einem gewissen Punkte ziemlich frei von Valeracetonitril erhalten könne. Zu dem Ende wurde ein Gemenge beider Körper in einer Retorte mit einem Ueberschuss von Barytwasser im Sieden erhalten; es entwickelte sich reichlich Ammoniak. Als noch ungefähr ein Drittel des angewandten Oels übrig war, wurde dasselbe abdestillirt, durch Chlorcalcium entwässert und der Analyse unterworfen.

0,300 Grm. dieses Oels gaben 0,773 Grm. Kohlensäure; also 70,27 % Kohlenstoff. Der berechnete Kohlenstoffgehalt beträgt 72,28 %. Man sieht also, dafs die analysirte Verbindung beinahe reines Valeronitril ward.

Die in der Retorte zurückbleibende Lösung von Barytsalzen wurde durch hineingeleitete Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, filtrirt und zur Trockne abgedampft. Die trockne Masse wurde fein zerrieben und so lange mit absolutem Alkohol behandelt, als letzterer noch einen Rückstand hinterliefs. Auf diese Weise konnte aller baldriansaure Baryt entfernt werden, welcher, obgleich schwer, doch löslich in Alkohol ist, während essigsaurer Baryt in demselben vollkommen unlöslich ist; letzterer wurde bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,411 Grm. dieses Barytsalzes gaben 0,376 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,246 Grm. Baryt.

Diese Zahlen entsprechen genau der Formel :

$$BaO, C_4 H_3 O_3,$$

wie folgender Vergleich der berechneten und gefundenen Zahlen zeigt :

	berechnet		gefunden
1 Aeq. Baryt	956,8	60,01	60,03
1 » Essigsäure	637,5	39,99	39,97.

Jetzt bleiben mir nur noch einige Worte über das schwere, nach Zimmtöl riechende Product zu sagen übrig. Dasselbe tritt, wie schon erwähnt, ganz am Ende der Destillationen auf und mufs demnach wohl einen Siedepunkt haben, der höher als 200° liegt. Die Menge desselben war zu gering, um eine Analyse desselben zu erlauben, ich kann mich also blofs auf die Anführung einiger Reactionen beschränken.

Es ist dickflüssig, farblos, riecht täuschend ähnlich nach Zimmtöl, wird durch Kochen mit Alkalien nicht im mindesten verändert, eben so wenig durch Schwefelsäure; durch Salpetersäure wird es oxydirt, Ammoniak ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Da ich glaubte, dafs die auftretende Benzoësäure in irgend einem Zusammenhange mit diesem ölartigen Körper stehen müsse, so suchte ich dieselbe auf alle Arten daraus zu erhalten, doch vergebens. Leitet man bei auffallendem Sonnenlicht Chlor zu diesem Körper, so wird dasselbe unter Abscheidung von Salzsäure aufgenommen und bei langer Einwirkung in eine weifse feste, in Aether unlösliche Substanz verwandelt.

Wird die Chlorverbindung dieses Körpers mit Kalilauge destillirt, so färbt sich das Oel blutroth und geht theilweise über. Der alkalische Rückstand giebt, mit einer Säure übersättigt, einen starken, nicht zu verkennenden Geruch nach Phenylhydrat, während sich ein braunes Harz abscheidet. Das genauere

Studium dieses interessanten Körpers mufs also spätern Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Fafst man alle in dieser Abhandlung enthaltenen Resultate noch einmal zusammen, so erhält man Folgendes:

Durch die Oxydation des Leims, vermittelst Chromsäure, werden erhalten: erstens Blausäure, welche Veranlassung zur Entstehung eines neuen Quecksilbersalzes gab, dann Essigsäure, Baldriansäure und Benzoësäure. Ferner zwei ölartige Producte, welche einerseits in Baldriansäure und Ammoniak, das Valeronitril, und andererseits in Essigsäure, Baldriansäure und Ammoniak zerfallen, das Valeracetonitril. Dann ferner ein nach Zimmt riechendes schweres Oel, welches nicht weiter untersucht wurde.

Ueber das cyanursaure Amyloxyd;

von *Demselben.*

Vor Kurzem erwähnte Hr. Prof. v. Liebig einer schön krystallisirenden Verbindung, welche er durch Einwirkung von Cyansäure auf Fuselöl erhalten hatte; auf Veranlassung desselben habe ich diesen Körper einer näheren Untersuchung unterworfen, deren Resultate ich hier mittheile.

Um diesen Körper darzustellen, erhitzt man in einer kleinen Retorte vollkommen trockene Cyanursäure und leitet die sich bildenden Cyansäuredämpfe in wasserfreies Fuselöl. Das Gas wird unter beträchtlicher Erhitzung des Fuselöls mit Begierde aufgenommen; hat die Einwirkung einige Zeit gedauert, so fängt es an dickflüssig zu werden und einzelne Krystalle abzusetzen, läfst man dasselbe bei diesem Zeitraum erkalten, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem fast festen Brei von

Krystallflittern, welche die neue Verbindung sind. Um sie von anhängendem Fuselöl und Cyamelid zu befreien, ist es am besten, die erhaltene Masse in heifsem Wasser zu lösen, und so lange unter beständiger Erneuerung desselben zu kochen, bis der Geruch nach Fuselöl gänzlich verschwunden ist. Aus der heifs filtrirten Flüssigkeit setzt sich dann der Körper beim Erkalten in Krystallen ab.

Zur Analyse wurde derselbe bei 100° getrocknet.

I. 0,2719 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4835 Grm. Kohlensäure und 0,197 Grm. Wasser.

II. 0,2545 Grm. Substanz gaben, 0,4545 Grm. Kohlensäure und 0,186 Grm. Wasser.

III. 0,240 Grm. Substanz gaben, bei einer Will und Varrentrapp'schen Stickstoffbestimmung, 0,620 Grm. Platinsalmiak.

Mit Kupferoxyd verbrannt wurde ein relatives Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure wie 1 : 7 beobachtet, oder in 5 Röhren wie 143 : 1002.

Aus den eben angeführten Zahlen berechnet sich für diese Verbindung die Formel :

$$2\ Cy_3\ O_3,\ 3\ Ayl\ O,\ 9\ aq. = C_{42}\ H_{42}\ N_6\ O_{18}$$

oder in Procenten ausgedrückt :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{42}	= 3150	48,30	48,49	48,75	„
H_{42}	= 525	8,04	8,05	8,12	„
N_6	= 1050	16,09	„	„	16,36
O_{18}	= 1800	27,57	„	„	„
	6525	100	„	„	„

Diese Verbindung ist demnach cyanursaures Amyloxyd in welchem auf 3 Atome Amyloxyd blofs 2 Atome Cyanursäure enthalten sind, oder es haben sich zwei Aequivalente krystallisirter Cyanursäure mit 3 Aequivalenten Amyloxydhydrat ver-

bunden. Bei der ganz analogen Aethylverbindung sind jedoch 3 Aequivalente Wasser weniger in die Zusammensetzung eingegangen, indem dieselbe durch 2 $Cy_3 O_3$, 3 Ae O, 6 aq. ausgedrückt wird. —

Das auf oben beschriebene Weise dargestellte cyanursaure Amyloxyd besitzt folgende Eigenschaften : Es bildet schneeweifse, sehr voluminöse, schuppige Krystalle vom schönsten Perlmutterglanz. Es fühlt sich fettig an und ist vollkommen geruch- und geschmacklos.

In physikalischer Beziehung hat es viele Aehnlichkeit mit dem Leucin, von welchem es sich übrigens durch seine Löslichkeit in Aether unterscheidet. Diese Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser, und wird wegen ihrer fettigen Beschaffenheit von demselben nicht benetzt, von heifsem Wasser wird dieselbe ziemlich leicht gelöst und die gesättigte heifse Lösung bedeckt sich dabei sogleich mit einer schön schillernden Haut; sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben und wird durch Metallsalze nicht gefällt. Beim Abkühlen der wässerigen Lösung scheidet sich der Körper in grofsen Flocken, die aus einem Aggregat von ganz feinen Nadeln bestehen, ab, welche getrocknet das erwähnte schuppige Ansehen erhalten. In Alkohol und Aether ist derselbe ziemlich leicht löslich, aus der alkoholischen Lösung wird er durch Wasser wieder gefällt. Durch Alkalien erhält man daraus in der Wärme mit Leichtigkeit Fuselöl; dagegen üben Ammoniak, Salpetersäure, Chlor, Brom und Schwefelwasserstoff auf denselben keine Einwirkung aus. Bei gelinder Erwärmung schmilzt dieser Körper, und sublimirt unverändert, jedoch liegt der Schmelzpunkt und der Punkt, wo die Zersetzung beginnt, nahe zusammen. Bei 100° sublimirt derselbe schon zwischen zwei Uhrgläsern in schönen glänzenden Blättchen; stärker erwärmt kommt die geschmolzene Masse ins Kochen, entwickelt bedeutende Mengen Fuselöl und hinterläfst einen krystallinischen weifsen Rückstand; letzterer wurde in

kalter Kalilauge gelöst, und durch Säuren als ein krystallinisches Pulver gefällt, welches bei 100° getrocknet der Analyse unterworfen wurde:

0,314 Grm. Substanz gaben 0,322 Grm. Kohlensäure und 0,070 Grm. Wasser.

Dieses entspricht in 100 Theilen:

	berechnet		gefunden
6 C =	450,0	27,90	27,96
3 N =	525,0	32,55	»
3 H =	37,5	2,32	2,46
6 O =	600,0	37,23	»

Der Rückstand besteht demnach aus reiner Cyanursäure und das cyanursaure Amyloxyd zerfällt also beim Erhitzen einfach in seine Bestandtheile.

Da nach der Untersuchung von Cahours die salicylsauren Methyl- und Aethyloxydverbindungen so grofse Anomalien zeigen und gewissermafsen ganz aus der Reihe der neutralen Aetherarten austreten, da sie die Rolle von schwachen Säuren spielen, so wäre die Hervorbringung der entsprechenden Amylverbindung ebenfalls ganz interessant gewesen. — Alle in diesem Sinne angestellten Versuche sind jedoch erfolglos geblieben. Trocknes salzsaures Gas hat auf eine Auflösung von Salicylsäure in Fuselöl, keine andere Reaction, als dafs sich Chloramyl bildet, wie man den Versuch auch modificiren mag. Es wurde versucht, die fragliche Verbindung durch doppelte Zersetzung zu bereiten, indem salicylsaures Kali mit oxalsaurem Amyloxyd destillirt wurde; das erhaltene Destillat bestand jedoch nur aus unverändertem oxalsaurem Amyloxyd, gemengt mit Phenylhydrat; eben so fand bei einer Destillation von amylschwefelsaurem Kalk mit Salicylsäure eine Zerlegung der letztern in Phenylhydrat und Kohlensäure statt. Nach den angeführten Ver-

suchen liefse sich vermuthen, dafs diese Verbindung in flüssiger Form nicht existire und sich beim Erwärmen zerlege; von der Ansicht ausgehend, dafs diese Verbindung ein fester, nicht flüchtiger Aether sey, wurde Fuselöl mit Salicylsäure Tage lang im Sieden erhalten, ohne dafs eine Veränderung bemerkt wurde; ebenso gab Salicylsäure, mit Fuselöl in einer verschlossenen Röhre bis 250° erhitzt, als Producte nur Kohlensäure, Phenylhydrat und unverändertes Fuselöl. Den eben angeführten Versuchen nach läfst sich also die Nichtexistenz eines salicylsauren Amyloxyds vermuthen.

Ueber die rothe Färbung der Manganoxydulsalze; von *A. Völker.*

Ueber die rothe Färbung der Manganoxydulsalze und die willkürliche Darstellung dieser Salze im farblosen Zustand, sind viele Versuche angestellt, deren Resultate sich jedoch theilweise widersprechen. Eine Prüfung dieser Versuche schien mir nicht ohne Interesse. In dem Folgenden will ich die von mir gemachten Beobachtungen über die rothe Färbung und die willkürliche Darstellung farbloser Manganoxydulsalze mittheilen.

Viele Chemiker haben die rothe Färbung der Manganoxydulsalze dem Gehalte eines höheren Oxyds zugeschrieben und verschiedene Mittel, um die beigemengte höhere Oxydationsstufe zu entfernen, angegeben. So geben Frommherz und Brandes an, rosenrothes schwefelsaures Manganoxydul aus einer nicht zu verdünnten Lösung durch kohlensaures Kali niederzuschlagen, das gewaschene kohlensaure Manganoxydul wieder in Schwefelsäure aufzulösen, darauf wieder zu fällen und dieselbe Operation so lange zu wiederholen, bis man eine farblose Lösung erhält. Beim jedesmaligen Auflösen in der Schwefelsäure soll ein Theil

der beigemischten höheren Oxydationsstufe in Oxydul und Sauerstoff zersetzt werden und endlich ganz verschwinden. Da sich das kohlensaure Manganoxydul beim Auswaschen an der Luft sehr leicht höher oxydirt, so ist leicht einzusehen, dafs das öftere Fällen eher schädlich als zweckmäfsig seyn dürfte; weiter unten werde ich zeigen, dafs man durch einmaliges Auflösen des kohlensauren Manganoxyduls in Schwefelsäure das sogenannte farblose Salz erhält, wenn man sich concentrirter Schwefelsäure in hinreichender Menge bedient.

Nach Brandes erhält man das farblose Salz, wenn man das gepulverte schwefelsaure Salz in Weingeist oder Aether kocht, dann in Wasser löst, oder wenn man seine Lösung mit etwas Zucker kocht. Nach Brandenburg (Schw. XIV; 336) erhält man beim Glühen von Braunstein mit rauchendem Vitriolöl das rothe, mit englischem das farblose Salz. Gmelin dagegen erhielt durch Glühen von Braunstein mit rauchendem oder englischem Vitriolöl immer ein gefärbtes Salz, das geglüht und wieder gelöst, wieder eine rothe Lösung gab, die nicht durch schweflige Säure, oder längeres Kochen mit Zucker, selbst bei Zusatz von Schwefelsäure, entfärbt werden konnte. Er schliefst daher, dafs die rothe Färbung der Manganoxydulsalze nicht einer beigemischten höheren Oxydationsstufe zuzuschreiben sey. Berzelius ist derselben Ansicht und sucht den Grund der Farbenverschiedenheit in einer Isomerie.

Ich habe obige Versuche alle wiederholt, allein auf keine der angegebenen Weisen gelang es mir, ein vollkommen farbloses Salz darzustellen. Erwärmt man kohlensaures Manganoxydul, das an der Luft ausgewaschen worden, mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine stark roth gefärbte Auflösung, während ein braunes Pulver ungelöst zurückbleibt. Wendet man dagegen concentrirte Schwefelsäure an, so erhält man eine ungefärbte Lösung, die beim Erkalten zu einem Haufwerk farbloser Krystalle erstarrt. Gestützt auf die Erfahrung, dafs Mangan-

salze bei Gegenwart eines Superoxyds und freier verdünnter Säure, wie z. B. von Bleisuperoxyd und verdünnter Salpetersäure, leicht höher oxydirt werden, überzeugte ich mich, dafs die rothgefärbte Lösung, die man erhält, wenn man kohlensaures Manganoxydul in verdünnter Schwefelsäure auflöst, die rothe Färbung einer beigemischten höheren Oxydationsstufe des Mangans verdankt, denn dieselbe wird durch einige Tropfen schwefliger Säure, oder eine organische Substanz augenblicklich entfärbt. Jeder Zweifel, dafs die rothe Färbung einem höheren Oxyd zuzuschreiben ist und dafs vollkommen oxydfreies Manganoxydul farblose Salze giebt, schien mir beseitigt. Als ich mir aber eine gröfsere Quantität des farblosen Salzes, durch Auflösen von reinem kohlensauren Manganoxydul darstellte, erhielt ich Krystalle, die einzeln und auch in kleiner Menge farblos erschienen, in Masse aber einen deutlichen, wiewohl schwachen Stich in's Röthliche zeigten. Dieselben gaben eine Lösung, die in kleinem Volum farblos erschien, aber in einer gröfseren Flüssigkeitssäule deutlich rosenroth gefärbt war. Weder durch schweflige Säure, noch organische Substanzen oder Schwefelwasserstoffgas, konnte diese geringe Färbung entfernt werden, sie konnte daher nicht als von einem höheren Oxyd herrührend betrachtet werden. Das angewandte kohlensaure Manganoxydul war mit Sorgfalt bereitet und auf seine Reinheit vor dem Auflösen in Schwefelsäure geprüft, die geringe rothe Färbung konnte demnach nicht von einem fremden Stoffe herrühren. Wie nöthig es aber ist, sich bei derartigen Untersuchungen von der Reinheit der angewandten Materialien zu versichern, zeigen folgende scheinbare Anomalien. Als ich nämlich, um das farblose Salz zu erhalten, gewöhnlichen Braunstein, wie er im Handel vorkommt, mit concentrirter Schwefelsäure im Uebermafs behandelte, erhielt ich nach dem Auflösen des erhaltenen Salzes eine Lösung, die noch bei grofser Verdünnung und in kleinen Mengen gesehen, stark rosenroth gefärbt war. Die rothe Färbung verschwand keines-

wegs durch schweflige Säure oder ein anderes Reductionsmittel, was voraus zu sehen war, da sich unter den gegebenen Umständen nicht leicht ein höheres Manganoxydsalz gebildet haben konnte. Ueber die Ursache dieser rothen Färbung war ich lange im Unklaren, einige Versuche belehrten mich jedoch, dafs sie von Kobalt herrührt. Schon früher hatte ich bemerkt, dafs sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine neutrale Lösung von essigsaurem Manganoxydul zuerst ein schwarzer Niederschlag abschied. Ich schrieb diefs einem Eisengehalt zu und vernachlässigte dessen weitere Untersuchung. Aber als ich auch in vollkommen eisenfreiem essigsaurem Manganoxydul durch Schwefelwasserstoff zuerst einen schwarzen Niederschlag erhielt, untersuchte ich denselben genauer. Die angewandte Lösung des essigsauren Manganoxyduls, auf ihre Reinheit geprüft, war frei von allen durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Metalloxyden und auch keine Spur von Eisen konnte weder durch Ferrocyankalium, noch durch Schwefelcyankalium nachgewiesen werden. Der ausgewaschene schwarze Niederschlag löste sich in verdünnter Salzsäure nur unbedeutend, mit schwach rosenrother Farbe. Der Rückstand, mit Königswasser behandelt, löste sich vollständig zu einer intensiv rothen Flüssigkeit auf.

Ammoniak gab in derselben einen blauen Niederschlag, der in einem Ueberschufs des Fällungsmittels zu einer röthlich braunen Flüssigkeit löslich war. Kali gab darin keinen Niederschlag.

Kali bewirkte einen blauen Niederschlag, der beim Kochen blafsroth wurde. In einem Ueberschufs von Kali war derselbe unlöslich, vollständig löslich dagegen in neutralem kohlensaurem Ammoniak zu einer intensiv gefärbten violettrothen Flüssigkeit.

Borax und Phosphorsalz, mit der Lösung befeuchtet, gaben in der inneren und äufseren Flamme eine prächtig blaue Perle.

Der schwarze Niederschlag war also Schwefelkobalt.

Nun überzeugte ich mich, dafs auch in der Auflösung des

Braunsteins in Schwefelsäure Kobalt enthalten war, und dafs von diesem Kobaltgehalt vorzugsweise die rothe Färbung abhängig ist; denn die intensivrothe Flüssigkeit gab nach Entfernung des Kobalts Krystalle, die in kleiner Menge farblos und nur in Masse betrachtet schwach roth gefärbt erscheinen. Ich halte Kobalt für die gewöhnlichste Ursache der rothen Färbung der Manganoxydulsalze, da Kobalt fast ein beständiger Begleiter des Mangans ist. Der meiste Braunstein enthält Kobalt, fast alle Sorten Braunstein, die ich untersuchte, von den verschiedenartigsten Fundorten, enthielten mehr oder weniger Kobalt; einige in so grofser Menge, dafs es vielleicht nicht unvortheilhaft wäre, Kobalt daraus technisch zu gewinnen. Auch fand ich in allen rothgefärbten Mangansalzen immer Kobalt, und zwar um so mehr, je intensiver sie gefärbt waren. Durch den Kobaltgehalt läfst sich auch erklären, warum man durch Glühen des schwefelsauren Manganoxyduls das sogenannte farblose Salz erhält, da schwefelsaures Kobaltoxyd durch Glühen leicht zersetzt wird; ferner erklärt sich daraus, warum Einige durch Anwendung von reducirenden Substanzen aus gefärbten Lösungen farblose Krystalle, andere dagegen wieder gefärbte Salze erhielten; letztere hatten wahrscheinlich mit kobalthaltigem Material gearbeitet.

Wie schon oben mehrfach erwähnt, ist es mir nicht gelungen, vollkommen farblose Salze darzustellen, auch habe ich nicht, sowie keiner meiner Freunde, Manganoxydulsalze gesehen, die, in Masse betrachtet, nicht einen schwachen Stich in's Rothe gehabt hätten. Ich bin daher geneigt, diese geringe Färbung, die Manganoxydulsalze zeigen und die nicht durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff oder ein anderes reducirendes Mittel weggenommen werden kann, als eigenthümlich für Manganoxydulsalze zu betrachten.

Um Kobalt von Mangan zu trennen, verfährt man ganz einfach auf folgende Weise:

In die etwas verdünnte Auflösung des kobalthaltigen Man-

gansalzes gießt man, unter Umrühren, vorsichtig und tropfenweis mit Wasser verdünntes Schwefelammonium, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht. Hierdurch wird der Kobalt vollständig ausgefällt; der zuerst gefällte Niederschlag enthält kein Mangan, allein um sicher zu seyn, alles Kobalt zu entfernen, ist es gut, durch einen kleinen Ueberschufs von Schwefelammonium etwas Mangan mit auszufällen. — Noch mufs ich bemerken, dafs ich die hin und wieder verbreitete Angabe, dafs farblose Mangansalze durch Schwefelammonium weifs gefällt würden, nicht bestätigen kann, wenigstens bekam ich immer aus dem sogenannten farblosen Salze den charakteristisch fleischrothen Niederschlag. Die Ursache dieser Angabe ist wohl der schlechten Beschaffenheit des zur Fällung angewandten Schwefelammoniums zuzuschreiben. Schwefelammonium, was lange aufbewahrt und durch häufiges Oeffnen der Flasche, in der es aufbewahrt ist, viel kohlensaures Ammoniak enthält, fällt Manganoxydulsalz aus verdünnten Lösungen mit weifser Farbe. Mit Kaliumeisencyanür erhielt ich einen weifsen Niederschlag, der sich auch nach langer Zeit nicht veränderte, während der Niederschlag mit Kaliumeisencyanür, der in dem rothgefärbten kobalthaltigen Salze entstand, nach einiger Zeit deutlich rothbraun gefärbt erschien.

Fassen wir noch einmal das in Obigem zu beweisen Gesuchte kurz zusammen, so ergiebt sich daraus :

1) Die gewöhnlichste Ursache der rothen Färbung der Manganoxydulsalze ist in einem Kobaltgehalt zu suchen.

2) Die rothe Färbung, die Auflösungen von Manganoxydulsalzen zeigen, kann auch von einer höheren Oxydationsstufe des Mangans herrühren; diefs erkennt man leicht daran, dafs solche Lösungen augenblicklich durch schweflige Säure entfärbt werden.

3) Das sogenannte farblose Salz erscheint, in geringer

Menge betrachtet, farblos, während es, in Masse betrachtet, einen deutlichen, wiewohl schwachen Stich in's Röthliche zeigt.

4) Diese blafsrothe Färbung ist den Manganoxydulsalzen eigenthümlich.

5) Um das sogenannte farblose Salz darzustellen, verfährt man am besten, wenn man Braunstein, der kobaltfrei ist, oder kohlensaures Manganoxydul in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, gleichviel, ob rauchender oder englischer, auflöst, den Ueberschufs davon durch gelinde Wärme abdampft, in Wasser löst und krystallisiren läfst.

6) Zur Trennung des Kobalts von Mangan kann man sich mit Vortheil der Methode bedienen, durch tropfenweises Zusetzen von Schwefelammonium das Kobalt auszufällen.

In Bezug auf eine vorgeschlagene quantitative Trennungsmethode von Mangan und Kobalt will ich beiläufig bemerken, dafs, nach meiner Beobachtung, Manganchlorür, in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, sich bemerkbar verflüchtigt. Das Wasserstoffgas bekommt dadurch die Eigenschaft, mit weifser leuchtender Flamme zu brennen, die dann an kaltes Porcellan braune Flecken von Manganoxyd absetzt. Wasser, durch welches man solches Gas hindurchstreichen läfst, nimmt deutliche Spuren von Manganchlorür auf. Das Salz konnte nicht mechanisch fortgerissen seyn, da es in geschmolzenem Zustand angewendet worden war. Auch habe ich das Manganchlorür bei sehr heftigem Feuer in farblosen, äufserst leichten, glänzenden Blättchen sublimirt erhalten.

Notiz über die Löslichkeit der Hydrate von Eisen-, Kupfer- und Kobaltoxyd in Kalilauge;

von *Demselben.*

Vor einiger Zeit machte ich die Bemerkung, dafs die Kalilauge in dem Liebig'schen Apparate, die vollkommen hell war, nachdem sie bei der Verbrennung organischer Substanzen eine gewisse Menge Kohlensäure aufgenommen, einige rothbraune Flocken fallen liefs, die bei der Untersuchung sich als Eisenoxyd zu erkennen gaben. Das Eisenoxyd mufste, da die Lauge vor dem Durchführen von Kohlensäure völlig hell war, in Kali aufgelöst gewesen seyn, und ein directer Versuch, den ich mit frisch gefälltem Eisenoxyd, das mit höchst concentrirter kohlensäurefreier Kalilauge übergossen wurde, anstellte, zeigte mir, dafs Eisenoxyd allerdings in Aetzkali ein wenig löslich ist. Wer sich mit der quantitativen Mineralanalyse beschäftigt, weifs, wie schwer es hält, Eisenoxyd von Thonerde durch Aetzkali zu trennen. Nimmt man schwache Kalilauge zur Trennung dieser beiden Oxyde, so wird nur wenig Thonerde gelöst und der gröfste Theil bleibt beim Eisenoxyd zurück; durch Behandeln des Gemenges mit sehr starker Kalilauge erhält man aber immer eine von Eisenoxyd gelb gefärbte Thonerde. Es ist defshalb anzurathen, sich zur Trennung der Thonerde von Eisenoxyd einer mäfsig concentrirten Kalilauge zu bedienen und das Ausziehen einigemal zu wiederholen.

Ich habe noch einige Versuche mit Metalloxyden angestellt, die gewöhnlich als in Ueberschufs von Kali unlöslich angesehen werden und gefunden, dafs Kobalt- und Kupferoxyd sich in concentrirter Kalilauge in grofser Menge auflösen.

Die letztere Lösung kann mit Vortheil zur Entdeckung sehr kleiner Mengen Traubenzucker, der bekanntlich Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, gebraucht werden. Berzelius vermuthet, in seinem Lehrbuch S. 559, dafs die Angaben, die von einigen Chemikern gemacht worden, dafs sich Kupferoxyd in kleiner Menge in einem grofsen Ueberschufs von kaustischem Kali auflöse, einem Gehalt an organischen Stoffen zuzuschreiben sey. Defshalb nahm ich auf die Abwesenheit aller organischen Stoffe besonders Rücksicht und gelangte zur Ueberzeugung, dafs Kupferoxyd sich in grofser Menge in Aetzkali auflöst, wenn die Lauge in hinreichender Menge und stark genug vorhanden ist. Die Lösung des Kupferoxyds in Kali läfst sich mit vielem Wasser verdünnen, ohne Kupferoxyd abzusetzen. Wird die Lösung zur Trockne abgedampft, so erhält man eine blaue geschmolzene Masse, die sich in Wasser mit schöner grüner Farbe auflöst. Chlor durch die Lösung von Kupferoxyd in Kali geleitet, färbt dieselbe dunkelgrün, sobald aber alles Kali mit Chlor gesättigt ist, zersetzt sich die entstandene Verbindung und es scheidet sich Kupferoxyd unter Gasentwickelung ab.

Ueber einige Schwefelmanganverbindungen; von *Demselben* *).

1. *Schwefelmangan-Schwefelkalium.* — Schmilzt man in einem Tiegel wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul mit $^1/_5$ Kienrufs und dem dreifachen Gewicht von kohlensaurem Kali und

*) Diese von Hrn. Völker in meinem Laboratorium ausgeführte Arbeit hatte ursprünglich zum Zweck, höhere Schwefelungsstufen des Mangans hervorzubringen. W.

Schwefel; zuerst bei gelinder Hitze, bis die Kohlensäure aus dem kohlensauren Kali ausgetrieben und Schwefelkalium gebildet ist, und verstärkt alsdann das Feuer bis zur starken Rothglühhitze, so erhält man nach dem Erkalten eine zusammengeschmolzene Masse, die, nachdem durch Wasser das überschüssige Schwefelkalium ausgelaugt worden, grofse dunkelrothe, zu krystallartigen Massen zusammengehäufte Blätter zurückläfst. Diese Massen lassen sich, ähnlich wie Glimmer, sehr leicht in dünne, durchsichtige, dunkelrothe Blättchen zertheilen.

Minder schön erhält man diese Verbindung, wenn man anstatt des schwefelsauren Manganoxyduls, gepulverten Braunstein anwendet; die gebildeten Blätter sind dann immer mehr oder weniger undurchsichtig und dunkel gefärbt, was dem Eisengehalt im Braunstein zuzuschreiben ist. Bedient man sich aber des selbstbereiteten gefällten reinen Mangansuperoxyds, oder des reinen kohlensauren Manganoxyduls, so erhält man die Verbindung ebenfalls rein. Ein grofser Ueberschufs von Schwefelkalium und starke Hitze, damit die Masse gut in Flufs komme, ist zum richtigen Gelingen der Operation erforderlich.

Diese Blätter haben eine braunrothe Farbe, gegen das Licht gehalten sind sie mit granatrother Farbe durchsichtig und zeigen lebhaften Glanz, so lange sie noch nicht oxydirt sind. In feuchtem Zustand oxydiren sie sich äufserst leicht an der Luft und werden dadurch schwarz und undurchsichtig, in völlig trocknem Zustand erhalten sie sich dagegen in trockner Luft lange unzersetzt. In Wasser, Weingeist und Aether sind sie so gut wie unlöslich; mit Salpeter verpuffen sie heftig.

In Säuren, selbst in verdünnter Essigsäure, lösen sie sich vollkommen, unter heftiger Schwefelwasserstoffentwickelung, auf. Auf Platinblech erhitzt, überziehen sie sich mit einem grünen Pulver (Oxysulfuret), wodurch das Innere vor weiterer Oxydation geschützt wird. Mit lufthaltigem Wasser auf einem Filtrum ausgewaschen, werden sie allmälig zersetzt; Wasser löst dann

schwefelsaures Kali, Schwefelkalium und unterschwefligsaures Manganoxydul auf, zurück bleibt Schwefel und Manganoxyd. Das Waschwasser reagirt alkalisch, verdünnte Säuren entwickeln darin Schwefelwasserstoff, unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel. Barytsalze, essigsaures Blei geben darin weifse Niederschläge, salpetersaures Silber erzeugt einen Niederschlag, der anfangs weifs erscheint, schnell aber röthlich braun und zuletzt schwarz wird. Bei der Bereitung dieser Verbindung ist es defshalb nothwendig, das Auswaschen möglichst bei Ausschlufs der Luft und mit ausgekochtem Wasser zu bewerkstelligen. Die leichte Oxydirbarkeit ist Ursache, dafs ich bei der Analyse keine genauen Resultate erhielt. Am besten gelingt es noch, diese Verbindung am wenigsten zersetzt zu erhalten, wenn man das überschüssige Schwefelkalium zuerst durch Alkohol entfernt, dann das beim Schmelzen gebildete schwefelsaure Kali bei Abschlufs der Luft mit ausgekochtem Wasser auslaugt; das Wasser durch Alkohol und diesen durch Aether verdrängt. Alsdann prefst man die Blättchen zwischen Fliefspapier und trocknet sie unter der Luftpumpe über Schwefelsäure völlig aus. Trotz dieser Vorsichtsmafsregeln ist es mir nicht gelungen, ein vollkommen unzersetztes Präparat zu erhalten.

Die Analyse dieser Verbindung zeigte, dafs sie zusammengesetzt ist aus 3 Mn S + KS. Ich halte es für überflüssig, die dabei befolgte bekannte Methode näher anzugeben.

In 100 Theilen besteht sie aus :

	gefunden	berechnet
Mangan	44,738	44,458
Schwefel	33,091	34,524
Kalium	20,480	21,018
	98,309	100,000.

2. *Schwefelmangan-Schwefelnatrium.* — Man erhält die Verbindung auf dieselbe Weise, wie die vorhergehende, wenn man anstatt kohlensaurem Kali, kohlensaures Natron nimmt. Hat

men auch hier einen Ueberschufs von Schwefelnatrium genommen, so erhält man, nachdem das überschüssige Schwefelnatrium ausgewaschen ist, die Verbindung in Form kleiner, glänzender, hellrother, nadelförmiger Krystalle. Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Aether unauflöslich, in verdünnten Säuren lösen sie sich vollkommen unter Schwefelwasserstoffentwickelung auf. In wässeriger schwefliger Säure lösen sie sich unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von unterschwefligsaurem Manganoxydul. In trocknem Zustand erhalten sie sich in trockener Luft unzersetzt, in feuchtem oxydiren sie sich dagegen äufserst schnell. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrennen sie unter Bildung von schwefliger Säure und Zurücklassung von Manganoxyd und schwefelsaurem Natron. Bei anhaltendem Auswaschen mit lufthaltigem Wasser verhalten sie sich wie die vorhergehende Verbindung. Diese Verbindung ist noch leichter oxydirbar, als die Kaliumverbindung und defshalb die angegebenen Vorsichtsmafsregeln zu beobachten. Wascht man gleich anfangs mit destillirtem Wasser aus, so oxydiren sich die Krystalle äufserst schnell, sie werden undurchsichtig und dunkel gefärbt. Versucht man sie in diesem Zustand, selbst ohne Anwendung von Wärme, über Schwefelsäure unter der Luftpumpe zu trocknen, so absorbiren sie, sobald sie anfangen einigermafsen trocken zu werden, Sauerstoff unter heftiger Wärmeentwickelung, so dafs sie sich öfters von selbst entzünden und unter Feuererscheinung wie ein Pyrophor verbrennen.

Diese Verbindung ist ebenfalls nach der Formel: $3\,MnS + NaS$ zusammengesetzt und enthält:

	gefunden	berechnet
Mangan	49,11	48,6
Schwefel	37,18	37,8
Natrium	13,26	13,6
	99,55	100,0.

3. *Fleischrothes Schwefelmangan.* — Ueber die Natur des

auf nassem Wege gebildeten Schwefelmangans herrscht noch Unsicherheit, was mich veranlafste, einige Versuche darüber anzustellen. Man betrachtet es bald als wasserhaltiges Schwefelmangan, bald als eine Verbindung von Manganoxydul mit Schwefelwasserstoff. Eine solche Verbindung müfste, wenn sie 1 Aeq. Wasser oder Schwefelwasserstoff enthielte, bei der Analyse 17,09 pC. Wasser geben.

Das durch Schwefelammonium aus einem Manganoxydulsalz gefällte Schwefelmangan läfst sich nicht ohne Zersetzung trocknen. Ich wandte daher ein Schwefelmangan an, das erhalten wird, wenn man längere Zeit Schwefelwasserstoffgas in eine neutrale Lösung von essigsaurem Manganoxydul hindurchleitet. Das auf diese Weise erhaltene Schwefelmangan hat eine schöne rothe Farbe, die bald blasser, bald intensiver roth erscheint; es läfst sich ohne merkliche Zersetzung auswaschen und verändert bei einiger Vorsicht beim Trocknen seine Farbe nicht. Es löst sich selbst in verdünnter Essigsäure, mit Zurücklassung von Schwefel, auf; man erhält defshalb bei Hindurchleitung von Schwefelwasserstoffgas durch eine neutrale Lösung von essigsaurem Manganoxydul nur sehr wenig Schwefelmangan, da schon eine kleine Menge freie Essigsäure die weitere Fällung verhindert. Ich habe, um gröfsere Mengen dieses Schwefelmangans zu erhalten, die vom gefällten Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, bis alle freie Essigsäure verjagt war und dann von Neuem Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung geleitet. Ich vermied aus dem Grunde, die freie Essigsäure mit einem Alkali zu sättigen, weil durch die gleichzeitige Gegenwart von Schwefelkalium die Zersetzbarkeit des wasserhaltigen Schwefelmangans aufserordentlich begünstigt wird. Besonders schön und intensiv roth, fast wie Mennige aussehend, erhielt ich Schwefelmangan, wenn ich die Fällung mit Schwefelwasserstoffgas im Sonnenlicht vornahm. Bei längerem Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas durch eine essigsaure Mangan-

oxydullösung setzt sich aus derselben an dem Rande der Flüssigkeit am Glase Schwefelmangan von viel intensiverer rother Farbe ab, als das zuerst gebildete Präcipitat.

Den Wassergehalt dachte ich einfach durch Glühen zu bestimmen, allein dabei verlor das Präparat auch eine ansehnliche Menge Schwefel. Defshalb bestimmte ich den Wassergehalt, indem ich das Schwefelmangan mit trockenem kohlensaurem Blei in einer Glasröhre glühte und das Wasser in einer Chlorcalciumröhre auffing.

0,889 Grm. Schwefelmangan gaben 0,0185 Grm. Wasser = 2,081 pC.

2,4705 Grm. Schwefelmangan gaben 0,0605 Grm. Wasser = 2,44 pC.

Das erstere Präparat war von dunklerer rother Farbe, als das zweite und enthält nach der damit angestellten Analyse etwas mehr Mangan und weniger Schwefel, als das letztere.

Die Analyse dieser beiden Niederschläge gab :

	dunkler	heller
Mangan	60,45	59,09
Schwefel	37,68	38,33
Wasser	2,08	2,44
	100,21	99,86.

Dieses Schwefelmangan ist nicht ganz unlöslich in Wasser; dafs es von farblosem Schwefelammonium in geringer Menge aufgelöst wird, ist bekannt, allein auch in gelbem Schwefelammonium ist es nicht ganz unlöslich, und doppelt kohlensaures Manganoxydul z. B. in Wasser gelöst, wird nicht durch Schwefelammonium gefällt. Dafs es nicht ganz unlöslich in Wasser ist, sieht man schon an der alkalischen Reaction, die es auf geröthetes Lackmuspapier hervorbringt, wenn es, mit etwas Wasser befeuchtet, damit in Berührung gebracht wird. Ich schrieb diese alkalische Reaction einem Rückhalt von Schwefel-

ammonium, durch das es gefällt war, zu, aber es zeigte sich, dafs dieselbe durch lang fortgesetztes Auswaschen nicht entfernt werden konnte, und ebenfalls bei dem aus essigsaurem Manganoxydul durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Schwefelmangan zum Vorschein kam. Selbst geglühtes, reines wasserfreies Schwefelmangan bewirkt auf geröthetem Lackmuspapier alkalische Reaction.

4. *Schwefelmangan als Pseudomorphose.* — Ich erhielt es, indem ich Krystalle von natürlichem Manganoxydhydrat (Manganit) in einem Porcellanrohr in dem Dampf von Schwefelkohlenstoff glühte. Die Krystalle, indem sie sich durch und durch in Schwefelmangan verwandeln, ändern dabei nicht ihre Form und kaum ihren Glanz, ihre Farbe ist dunkel eisenschwarz, mit einem Stich in's Grüne. Sie geben ein dunkelgrünes Pulver. Hat man die Operation nicht lange genug fortgesetzt, so bleibt im Innern der Krystalle ein hellgrüner Kern von Oxysulfuret, das seinerseits zuweilen noch einen Kern von Manganoxyd einschliefst.

Ueber eine allgemeine Entstehungsweise der Säuren $(CH)_n O_4$ mit dem Siedpunkt unter 300° C;

von *J. Redtenbacher.*

Unter dieser Ueberschrift begreife ich nicht blofs die flüchtigen Säuren der Butter, sondern auch die *Essigsäure*, *Metacetonsäure*, *Baldriansäure etc.*, kurz, alle jene Säuren nach obiger Formel vom Werth $n = 4$ angefangen bis zu $n = 20$ und alle dazwischen liegenden Glieder, deren Werthe von n gerade Zahlen sind. Diese sind die bekannten : *Essigsäure, Metaceton-*

säure, Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure, Oenanthylsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure *) und *Caprinsäure.*

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dafs sie auf die verschiedenste Weise vorkommen und entstehen können. Sie finden sich theilweise im Pflanzen- und Thierreiche als kleine Beimengungen fester und flüssiger Fette; ihr näherer Ursprung in diesen Fällen ist noch nicht klar nachgewiesen. Sie können aus aldehydähnlichen Körpern $(CH)_n O_2$ durch einfache Sauerstoffaufnahme entstehen. Für Essig-, Metaceton-, Butter-, Baldrian- und Oenanthylsäure ist diese gleichsam theoretische Entstehungsweise schon nachgewiesen. Bei der Capron-, Capryl-, Pelargon- und Caprinsäure aber, wo dieses noch nicht nachgewiesen, ist gewifs die einzige Ursache Mangel an dem zur Untersuchung nöthigen Material.

Es ist nicht wahrscheinlich, dafs diese Entstehungsweise aus den entsprechenden Aldehyden in den Organismen selbst stattfinde. Die verschiedenen Aldehyde hat man bis jetzt nur aus complexeren Atomen durch Zerlegung dargestellt; man hat sie von den Organismen selbst erzeugt noch nicht gefunden, wenn gleich die Möglichkeit nicht geläugnet werden kann, dafs auch sie durch den Organismus erzeugt werden könnten.

Eine andere Entstehungsweise ist durch Pelouze bekannt geworden; nämlich eine durch faulenden Käse und ähnliche Körper veranlafste Zerlegung der Kohlehydrate bedingt die Entstehung von Buttersäure. Man hat sich dadurch die Entstehung von Buttersäure im Sauerkraut und Gurkenwasser nach Marchand und im faulen Fleisch nach Wurz etc. erklärt.

Jljenko und Laskowski haben in Liebigs Laboratorium **) eine reichliche Menge Baldriansäure in halbfaulem Käse

---

*) Eine neue Säure n = 18.

**) Diese Annalen Bd. LV. S. 78

selbst nachgewiesen. Der Käse, der von den Bestandtheilen der Milch nur das Fett und den Käsestoff enthält, konnte die Baldriansäure nur aus einem dieser beiden Bestandtheile erhalten. Die Butter enthält im frischen Zustande keine Baldriansäure; aus Käsestoff hat aber Liebig*) durch Behandeln mit Aetzkali Baldrian- und Buttersäure erhalten.

Allein auch diese beiden letzteren Wege können nicht die gewöhnlichen seyn, nach welchen diese Säuren in dem Organismus entstehen. Es ist nicht überall Fäulnifs oder Käsestoff nachzuweisen.

Es ist viel wahrscheinlicher, dafs sich die Natur gewöhnlich einer viel allgemeineren Quelle bedient, um die leicht flüchtigen fetten Säuren in so grofser Mannichfaltigkeit entstehen zu machen. Sie sind an den basischen Körper Lipyloxyd gebunden, die steten Begleiter aller festen und flüssigen Fette des Pflanzen- und Thierreichs. Man mag die verschiedensten Fette dem Verfahren unterwerfen, nach welchem man aus Butter die flüchtigen Säuren abscheidet, so findet man in jedem wenigstens sehr kleine Mengen dieser Säuren.

Es liegt der Gedanke sehr nahe, dafs sie entweder aus den festen Säuren oder der Oelsäure der Fette entstehen könnten. Die festen Säuren, Talg-, Margarin-, Palmitin-, Cocins-, Myristinsäure, enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse; sie dürften also blofs Sauerstoff aufnehmen, um sich in mehrere Aequivalente der unter 300° C. flüchtigen Säuren $(CH)_n O_4$ zu verwandeln. Allein diese festen Säuren sind für sich und an der Luft beständig, man kann sie die längste Zeit ohne Veränderung aufbewahren.

Dafür ist die Oelsäure ein in hohem Grad durch den Sauerstoff der Luft, so wie durch andere oxydirende Reagentien

*) Diese Annalen Bd. LVII. S. 127.

veränderlicher Körper. Entsprechend der von Gottlieb aufgestellten Formel C_{36} H_{34} O_4 mufs sie 2 Atome Kohlenstoff abgeben, um sich in Säuren $(CH)_n$ O_4 verwandeln zu können.

Laurent und Bromeis, welche sich mit den Oxydationsproducten der Oelsäure durch Salpetersäure beschäftigten, vermutheten schon, der eine Oenanthsäure, der andere Buttersäure darin gefunden zu haben. Tilley hat aus Ricinusöl durch Salpetersäure ebenfalls eine Säure der genannten Reihe dargestellt, so wie in neuester Zeit Gottlieb durch die trockne Destillation, welche theilweise auch ein Oxydationsprocefs ist, Caprin- und Caprylsäure aus Oelsäure erhielt.

Diese vorausgeschickten Betrachtungen haben mich veranlafst, die Oxydationsproducte der Oelsäure durch Salpetersäure nochmals zu studiren, aber nicht um die Versuche Laurent's und Bromeis's zu wiederholen oder zu controlliren; ich habe mich dabei gar nicht mit den Producten beschäftigt, welche diese beiden Chemiker ermittelten, sondern ich habe blofs die flüchtigen Producte untersucht, welche bei der Oxydation mit salpetriger Säure, sowie mit den übrigen Dämpfen übergehen, und ich habe wirklich darin die oben angeführte Reihe der unter 300° C. flüchtigen Säuren gefunden.

Die Oelsäure, welcher ich mich zu meinen Versuchen bediente, war von der hiesigen Stearinlichterfabrik, welche sich ausschliefsend des Ochsenfettes zu ihrer Fabrikation bedient. Sie enthält noch etwas Talg- und Margarinsäure beigemengt, welche die nachfolgenden Versuche qualitativ wohl nicht wesentlich ändern konnten *).

---

*) Wenn man reines Stearin mit Kali zu verseifen sucht und zuletzt die Flüssigkeit sehr concentrirt macht, so entwickelt sich beim nachherigen Zerlegen durch eine Säure jedesmal ein Geruch nach Buttersäure, die abgeschiedene Talgsäure schmilzt unter 70°, so dafs nicht zu zweifeln ist, dafs auch die fetten Säuren durch Oxydation, unter 300° flüchtige Säuren $(CH)_n$ O_4 geben können.

Ich bediente mich zur Oxydation einer sehr geräumigen tubulirten Retorte von etwa 20 Maafs Inhalt, deren Hals durch einen Vorstofs mit einem gläsernen Kühlapparat verbunden war. In die Retorte wurden 5 Pfund von der stärksten, braunen, rauchenden Salpetersäure gegossen, durch den Tubus derselben wurde ein Trichter eingefügt, dessen untere Mündung in die Salpetersäure tauchte. Die Salpetersäure wurde gelinde erwärmt und dann vorsichtig die Oelsäure in kleinen Portionen durch den Trichter eingetragen. Bei jeder neuen Portion Oelsäure findet die heftigste Reaction statt, deren Ende man abwarten mufs, bevor man neuerdings Oelsäure zugiefst, um das Uebersteigen zu verhindern. Die reichliche Menge der braunen Dämpfe verdichten sich zum Theil in dem Wasser der Vorlage, durch welches sie streichen; zugleich zeigen sich Oeltropfen auf demselben; das fortgehende Stickoxydgas riecht sehr stark nach flüchtigen fetten Säuren.

Wenn 3 — 4 Pfund Oelsäure auf diese Weise eingetragen sind, wird die weitere Oxydation durch verstärkte Erwärmung unterstützt. Wenn man nach längerem Kochen in der Retorte noch eine starke Fettschichte oben auf schwimmen sieht, kann man noch neue Portionen Salpetersäure nachgiefsen, doch mit derselben Vorsicht wie die Oelsäure.

Ich habe auf diese Weise 3—4 Pfund Oelsäure, durch mehrere Tage mit Salpetersäure gekocht. Zuletzt habe ich den Retorteninhalt durch Aufgiefsen und Abdestilliren von Wasser von allen flüchtigen Producten zu befreien gesucht.

Sämmtliche Destillate wurden zum Theil mit Kali gesättigt und neuerdings der Destillation unterworfen. In der Retorte blieb die Salpetersäure als Salpeter zurück; das nun ganz ungefärbte Destillat hat obenauf eine reichliche Schichte flüchtiger, fetter Säuren, in der wässerigen Flüssigkeit waren die leichter löslichen Säuren aufgelöst.

Die ölige Schichte wurde mit der Pipette abgezogen, mit

Barytwasser gesättigt und durch Krystallisation die einzelnen Säuren von einander geschieden. Sie enthielt sämmtliche Säuren, von der Baldriansäure bis zur Caprinsäure. Die wässerige Lösung der leichter löslichen Säuren wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und bis zur Syrupsdicke eingedampft. Es krystallisirt erst essigsaures Natron heraus. Die abgegossene dicke Mutterlauge wurde neuerdings mit Schwefelsäure zerlegt, die aufschwimmende Oelschichte abgezogen und die darin enthaltene Essigsäure, Metacetonsäure und Buttersäure zum Theil durch ihren Siedpunkt von einander getrennt, die Essigsäure und Metacetonsäure wurde im Silbersalze, die Buttersäure im Barytsalze bestimmt.

Es läfst sich ermessen, dafs die Trennung von neun Säuren, deren sämmtliche Eigenschaften in so nahem Zusammenhange stehen, viele Schwierigkeiten darbot. Es ist schon mühsam, die vier flüchtigen Säuren der Butter durch Krystallisation der Barytsalze zu trennen; man erhält dabei jedesmal fast ein Drittel der Barytsalze als untrennbare Mischlinge. Die flüchtigen Säuren der Butter differiren in der Gröfse des Factors n doch noch je um 4, während die Reihe, mit der ich es zu thun hatte, je nur um 2 differirte. Die Aehnlichkeit der Eigenschaften der Barytsalze, oder, was dasselbe ist, die Schwierigkeit der Trennung derselben, war also um das doppelte gröfser. Ich erhielt daher noch eine gröfsere Menge gemischter Barytsalze, welche zur Untersuchung untauglich waren, ja es wäre unmöglich gewesen, alle Säuren nachzuweisen, wenn ich nicht bei 4 Loth des Gesammtgemisches der flüchtigen Säuren gehabt hätte.

Bevor ich die Barytsalze darstellte, habe ich noch einen andern Weg versucht; nämlich eine Trennung der Säurehydrate durch den Kochpunkt. Aus den jetzigen Erfahrungen ist durch Kopp und Fehling bekannt, dafs die Säurehydrate $(CH)_n O_4$ im Siedpunkte etwa um 20° C. steigen, wenn der Factor n um 2 Einheiten zunimmt. Allein als ich die Destillation vornahm,

stieg das Thermometer so gleichförmig von Grad zu Grad, dafs ich bald die Unbrauchbarkeit dieser Trennungsmethode erkannte.

Eine Portion des Säurehydrates, welches bei dem Kochpunkte der Buttersäure 164° C. und um 4° tiefer überging, wurde in Silbersalz verwandelt. Es zeigte sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von drei Säuren, der Buttersäure, der nächst niedern Metacetonsäure, der nächst höhern Baldriansäure. Da durch die Destillation der Säurehydrate keine vollkommene Trennung möglich war, so versuchte ich nicht mehr die Trennung der Aethylverbindungen durch den Siedpunkt, welche muthmafslich sich eben so verhalten.

Bei den schwerer flüchtigeren Säuren von $n = 10$ bis $n = 20$ war ich also auf die Barytsalze angewiesen. Durch allmäliges Eindampfen und Krystallisiren erhielt ich eine Reihe von etwelchen 20 Krystallisationen. Durch versuchsweise genommene Atomgewichte vermochte ich die einzelnen Krystallisationen auf ihre Säuren zu beziehen und durch nachheriges Umkrystallisiren der einzelnen Parthien für sich, das betreffende Barytsalz von dem nächst höheren und niedrigeren zu reinigen, indem stets nur die mittlere Portion genommen wurde.

Ich habe Anfangs gemeint es nur mit den flüchtigen Säuren der Butter zu thun zu haben, aber die Form der Barytsalze liefs mich im Verlauf der Untersuchung auch die dazwischen liegenden vermuthen und finden.

Wenn man die Krystallgestalten der Barytsalze der vier flüchtigen Säuren der Butter vergleicht, so krystallisiren eigentlich alle vier in Prismen, welche nur verschieden grofs und verschieden gruppirt sind. Bei der Caprinsäure sind die Prismen mikroscopisch, die Krystallisation sieht wie feines Pulver aus; bei caprylsaurem Baryt sind die Prismen zu kleinen Körnern vereint; viel gröfser sind diese Gruppen bei Capronsäure, und bis zur Gröfse einer Haselnufs krystallisiren die Gruppen des Barytsalzes der Buttersäure.

Die zwischen diesen liegenden drei andern Säuren, deren Factor *n* nicht durch 4, sondern blofs durch 2 theilbar ist, geben Barytsalze, welche in perlmutterglänzenden Blättchen cholsterinartig anschiesen, wie es von Baldrjansäure und Oenanthylsäure ohnedem schon bekannt war.

Die analytischen Ergebnisse führe ich nun der Reihe nach an, indem ich bei der niedrigsten Säure beginne. Es läfst sich bei Körpern, deren Trennung so viele Schwierigkeiten darbietet, vermuthen, dafs die Versuche nicht immer mit wünschenswerther Präcision mit der Theorie stimmen.

1) *Essigsäure.* Aus dem krystallisirten essigsauren Natron wurde das Silbersalz dargestellt. Es ergab 69,19 pC. Silberoxyd. Die Theorie fordert 69,46 pC.

2) *Metacetonsäure.* Wie oben schon erwähnt, wurde die Mutterlauge, aus welcher das essigsaure Natron herauskrystallisirte, mit Schwefelsäure zerlegt. Es schied sich eine ölige Schicht ab, welche für sich destillirt wurde. Sie fing schon bei 110° C zu kochen an; was über 120° bis 140° überging, wurde mit Ammoniak gesättigt, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und bis zur völligen Lösung aufgekocht. Beim Erkalten schofs ein Silbersalz in kleinen harten Körnern und Drusen an, welches bei 100° C sich ganz schwärzte und bei höherer Temperatur unter Zerlegung schmolz. Es hatte auch die übrigen Eigenschaften des metacetonsauren Silberoxydes.

Es gaben 0,242 Grm. dieses Salzes, in der Leere getrocknet, 0,144 Grm. Silber. Ferner gaben:

0,203 Grm. desselben Salzes 0,1525 Grm. Kohlensäure 0,057 Grm. Wasser.

		berechnet		gefunden
6 Aeq.	Kohlenstoff	450,0	19,89	20,49
5 „	Wasserstoff	62,5	2,76	3,12
3 „	Sauerstoff	300,0	13,26	12,47
1 „	Silberoxyd	1450,0	64,09	63,92
1 „	metace. Silberoxyd	2262,5	100,00	100,00

3) *Buttersäure.* Die ölige Säure, welche, wie im vorhergehenden bei Metacetonsäure erwähnt, nach 140° C. bis 164° C. überging, wurde mit Baryt gesättigt, und die Auflösung zur Krystallisation eingedampft. Die beiden ersten aufeinander folgenden Krystallisationen enthielten noch Baldriansäure beigemengt. Die dritte und vierte Krystallisation mit allen Eigenschaften des buttersauren Baryts, wurde nochmals umkrystallisirt, bei 100° C. getrocknet und gab bei der Analyse folgende Zahlen.

Diese, so wie die Analysen aller folgenden Barytsalze, wurden mit chromsaurem Bleioxyd gemacht.

0,415 Grm. buttersaurer Baryt gaben 0,261 Grm. kohlensauren Baryt.

0,4697 Grm. desselben Salzes gaben 0,5265 Grm. Kohlensäure, 0,1955 Grm. Wasser.

		berechnet		gefunden
8 Aeq.	Kohlenstoff	600,0	30,86	30,57
7 „	Wasserstoff	87,5	4,50	4,62
3 „	Sauerstoff	300,0	15,43	15,95
1 „	Baryt	956,9	49,21	48,86
1 „	buttersaurer Baryt	1944,4	100,00	100,00.

Wie zu Anfang gesagt, wurde die ölige Schichte, welche auf der Flüssigkeit der Vorlage schwamm und die schwer löslichen Säuren enthielt, mit Aetzbaryt gesättigt und daraus eine Reihe von Krystallisationen der Barytsalze dargestellt.

4) *Baldriansäure.* Das löslichste Salz darunter schofs zuletzt in grofsen cholsterinartigen Blättern an, mit den bekannten Eigenschaften des baldriansauren Baryts. Es gaben:

0,268 Grm. baldriansaurer Baryt 0,154 Grm. kohlensauren Baryt. Ferner

0,394 Grm. Salz, 0,506 Grm. Kohlensäure, 0,1935 Grm. Wasser.

			berechnet		gefunden
10	Aeq.	Kohlenstoff	750,0	35,38	35,03
9	„	Wasserstoff	112,5	5,31	5,46
3	„	Sauerstoff	300,0	14,15	14,87
1	„	Baryt	956,9	45,14	44,64
1	„	baldriansaurer Baryt	2119,4	100,00	100,00.

5) *Capronsäure.* Die dem baldriansauren Baryt vorhergehenden zwei bis drei Krystallisationen erschienen in kleinen halbkugligen Drusen, welche aus kleinen prismatischen Krystallen zusammengesetzt waren. Sie wurden noch ein paarmal umkrystallisirt, und hatten dann ganz das Ansehen und die Eigenschaften des capronsauren Baryts. Davon gaben

0,282 Grm. Salz 0,149 Grm. kohlensauren Baryt.

0,5085 Grm. Salz 0,7255 Grm. Kohlensäure, 0,270 Grm. Wasser.

			berechnet		gefunden
12	Aeq.	Kohlenstoff	900,0	39,22	38,92
11	„	Wasserstoff	137,5	5,99	5,90
3	„	Sauerstoff	300,0	13,08	14,14
1	„	Baryt	956,9	41,71	41,04
1	„	capronsaurer Baryt	2294,4	100,00	100,00

6) *Oenanthylsäure.* Zwischen den Krystallisationen des capronsauren Baryts und den vorhergehenden feinkörnigen des caprylsauren Baryts, erschien abermals eine Krystallisation in

grofsen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche, obwohl mehrmals umkrystallisirt, in gleicher Form wieder anschofs. Sie konnte aus der Analogie der Erfahrungen, welche mir zu Gebote standen, nur eine Säure enthalten, welche in ihrer Zusammensetzung zwischen Capronsäure und Caprylsäure steht, oder vielmehr es war mit Sicherheit zu vermuthen, dafs sie die von Tilley entdeckte Oenanthylsäure enthalte. Die Menge des erhaltenen Salzes war klein, höchstens einen Gramm betragend, und doch mufste es umkrystallisirt werden, um die mittlere, reinere Portion herauszuziehen. Ich erhielt nur etwa 400 Milligramme des reinen Salzes zur Untersuchung, wovon wieder eine kleine Menge zu qualitativen Versuchen verwendet wurde. Doch stimmten die Eigenschaften mit denen überein, welche Tilley von önanthylsaurem Baryt angiebt. Es blieb nur zur Bestimmung des Atomgewichtes des Salzes genug Substanz übrig.

0,3273 Grm. önanthylsaurer Baryt gab 0,162 Grm. kohlensauren Baryt. Diefs giebt:

Oenanthylsaurer Baryt:

	berechnet	gefunden
Atomgewicht	2469	2489
Wasserfreie Säure	1513	1532
in 100 Theilen: Baryt	38,75	38,45.

7) *Caprylsäure.* Die dem önanthylsauren Baryt vorhergehenden Krystallisationen waren ganz kleine feine Körner und Drusen; durch Schwefelsäure zerlegt verbreiteten sie den bekannten Schweifsgeruch, übrigens besafsen sie die übrigen bekannten Eigenschaften des caprylsauren Baryts. Indessen habe ich caprylsauren Baryt auch in anderer Form krystallisirt erhalten. Eine kalt gesättigte Auflösung des Salzes liefs ich durch acht Monate in einem mit Löschpapier zugedeckten Becherglas zur freiwilligen Verdampfung stehen. Die Flüssigkeit war nach Verlauf dieser Zeit auf $^3/_4$ Theile eingedampft und am Boden bildeten

sich Drusen prismatischer Krystalle, deren einzelne über ¼ Zoll lang, sehr hart und fettglänzend waren. Eine Atomgewichtsbestimmung zeigte mir, dafs es ebenfalls reiner caprylsaurer Baryt war.

Von obigen feinkörnigen Krystallen gaben :

0,493 Grm. caprylsaurer Baryt 0,229 Grm. kohlensauren Baryt.

0,3265 Grm. Salz gaben 0,545 Grm. Kohlensäure und 0,212 Grm. Wasser.

		berechnet		gefunden
16 Aeq.	Kohlenstoff	1200,0	45,38	45,51
15 „	Wasserstoff	187,5	7,09	7,22
3 „	Sauerstoff	300,0	11,35	11,19
1 „	Baryt	956,9	36,18	36,08
1 „	caprylsaurer Baryt	2644,4	100,00	100,00.

8) *Pelargonsäure.* Zwischen Caprinsäure und Caprylsäure war bis jetzt noch keine Säure bekannt. Wenn also die Krystallisationen sämmtlicher Barytsalze gemacht wurden, sollten unmittelbar auf das feine Pulver des caprinsauren Baryts Krystalle des caprylsauren kommen. Schon in meiner Arbeit über die Oxydationsproducte der Choloidinsäure habe ich bemerkt, dafs zwischen caprin- und caprylsaurem Baryt grofse perlmutterglänzende Blätter eines Barytsalzes krystallisirten, welche indessen so veränderliche Zusammensetzung zeigten, dafs ich sie für ein Gemenge aus beiden halten mufste. Allein bei vorliegender Untersuchung erhielt ich zwischen caprin- und caprylsaurem Baryt drei bis vier Krystallisationen eines Barytsalzes in grofsen cholsterinartigen Blättern, welche bei mehrmaligem Umkrystallisiren ganz gleich blieben und welche, wie die übrigen Salze, dadurch gereinigt wurden, dafs beim Umkrystallisiren immer nur die mittleren Portionen genommen wurden. Ich glaube nicht zu voreilig zu seyn, wenn ich bei so unvollkommener Kenntnifs doch die Existenz einer neuen Säure annehme, welche

die Analyse bestätigte und welche den Factor n = 18 enthält. Ich nenne sie aus später anzuführenden Gründen Pelargonsäure.

Der pelargonsaure Baryt krystallisirt, wie schon erwähnt, ähnlich dem baldriansauren und önanthylsauren Baryt, ist aber im Wasser und Alkohol viel schwerer löslich, dagegen merklich löslicher wie caprinsaurer Baryt, und da er vor dem caprylsauren Baryt herauskrystallisirt, so ist er auch schwerer löslich als dieser. Es können seine Eigenschaften überhaupt nur die mittleren zwischen caprin- und caprylsaurem Baryt seyn. Sein übriges Verhalten ist natürlich übereinstimmend mit den Barytsalzen aller flüchtigen fetten Säuren. Bei 110° C. getrocknet gab er nur eine unbedeutende Menge Wasser ab, so dafs er ebenfalls ohne Krystallwasser krystallisirt.

Es gaben 0,3395 Grm. pelargonsaurer Baryt 0,148 Grm. kohlensauren Baryt; ferner

0,316 Grm. desselben Salzes 0,5485 Grm. Kohlensäure und 0,212 Grm. Wasser.

		berechnet		gefunden
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350,0	47,88	47,34
17 „	Wasserstoff	212,5	7,54	7,46
3 „	Sauerstoff	300,0	10,64	11,34
1 „	Baryt	956,9	33,94	33,86
1 „	pelargonsaur. Baryt	2819,4	100,00	100,00.

Die Mutterlauge, aus welcher obiges Barytsalz herauskrystallisirte, wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Es entstand ein weifser käsiger Niederschlag, der selbst in kochendem Wasser schwer löslich war. Das Salz wurde gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Es gaben :

0,198 Grm. pelargonsaures Silberoxyd 0,0815 Grm. Silber.

0,3845 „ „ „ 0,5635 „ Kohlensäure und 0,219 Grm. Wasser.

		berechnet		gefunden	Piefs *)
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350,0	40,75	39,98	40,88
17 „	Wasserstoff	212,5	6,42	6,33	6,46
3 „	Sauerstoff	300,0	9,06	9,48	8,89
1 „	Silberoxyd	1450,0	43,77	44,21	43,77
1 „	pelargons. Silberoxyd	3312,5	100,00	100,00	100,00.

Dem Silbersalz, weil aus der Mutterlauge, war offenbar schon eine kleine Menge Caprylsäure beigemischt, daher Ueberschufs im Silber und zu wenig Kohle und Wasserstoff.

Ueber die Eigenschaften des Pelargonsäurehydrats vermag ich nur weniges anzuführen; es standen mir nur sehr kleine Mengen zu Gebote. Sie ist eine ölige schmierige Säure, welche leicht gesteht und fest wird, sie ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Man wird sich in den übrigen Eigenschaften nach den jetzigen Erfahrungen nicht weit von der Wahrheit entfernen, wenn man sagt, dafs auch die Eigenschaften des Hydrates die mittleren zwischen Caprin- und Caprylsäure sind.

9) *Caprinsäure* als die höchst zusammengesetzte und an Sauerstoff ärmste der Säuren unter den abgehandelten, kann

---

*) Hr. Plefs hat vor längerer Zeit eine Untersuchung der flüchtigen Bestandtheile des Krautes von Pelargonium roseum W. K. (nach dem Geruch gewöhnlich *Rosenkraut* genannt) unternommen, indessen aus Mangel an Material noch nicht vollendet. Er destillirte das Kraut mit Wasser; das Destillat hat den Geruch des Krautes, obenauf schwimmt ein Oel, die Flüssigkeit reagirt sauer. Es wurde mit Barytwasser gesättigt, das neutrale wohlriechende Oel abdestillirt; die rückständige, zur Trockene gebrachte Lösung enthielt fette Säuren. Sie wurde mit Alkohol ausgekocht und der erste Auszug mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag gab: 0,284 Grm. Salz 0,1157 Grm. Silber; ferner 0,354 Grm. Salz gaben 0,5305 Grm. Kohlensäure und 0,2058 Grm. Wasser. Die Berechnung dieser Analyse ist oben bei pelargonsaurem Silberoxyd unter dem Namen Plefs angeführt. Diefs ist auch die Ursache, aus welcher ich in Ermangelung eines passenderen den Namen Pelargonsäure wählte.

unter fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure aus Oelsäure nur am wenigsten entstehen, und da sie den höchsten Siedpunkt besitzt, geht von ihr, bei dem Abdestilliren der Salpetersäure und des Wassers, auch wieder nur die kleinste Menge über. Als ich die gesammte Menge der Barytsalze in Wasser löste, gab die erste Krystallisation ein Barytsalz, ganz von dem Aussehen des caprinsauren Baryts. Das Atomgewicht desselben war bedeutend höher als jenes des pelargonsauren Baryts, doch erreichte es noch nicht jenes des caprinsauren. Durch Umkrystallisiren des Salzes, indem ich immer das zuerst herausfallende wieder auflöste und krystallisirte, vermochte ich endlich das Atomgewicht bis auf 2950 zu erhöhen, während reiner caprinsaurer Baryt ein Atomgewicht = 2990 besitzt. Obwohl ich zu einer Verbrennung keine Substanz mehr hatte, so ist doch nicht zu zweifeln, dafs sich auch Caprinsäure gebildet hatte.

Hiermit wäre die Reihe dieser flüchtigen fetten Säuren, welche aus Oelsäure durch Salpetersäure entstehen, geschlossen. Der Menge nach am meisten bilden sich Capron-, Baldrian- und Essigsäure, am nächsten der Menge nach kommen Capryl-, Butter- und Metacetonsäure, am wenigsten entstehen Caprin-, Pelargon- und Oenanthylsäure.

Bevor ich einige Betrachtungen daran knüpfe, will ich noch von einem nicht flüchtigen Körper sprechen, welcher bei der eben abgehandelten Oxydation der Oelsäure entsteht und welcher das Mittelglied zu seyn scheint, das zuerst aus Oelsäure entsteht und sich dann in Kork- und Pimelinsäure etc. einerseits, in die flüchtigen fetten Säuren andererseits durch Gegenwart von Wasser verwandelt.

Treibt man die Oxydation nicht so weit, dafs in der Retorte auch die letzte Spur einer Fettschicht verschwunden ist, sondern unterbricht man sie eher, so schwimmt nach dem Erkalten eine Oelschichte von salbenartiger Consistenz auf der Flüssigkeit,

welche, nachdem sie mit Wasser abgespült, einen starken Schweifsgeruch besitzt.

Dieser salbenartige Körper ist schwerer wie Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich und nicht destillirbar. Wird er weit über 100° C. erhitzt, so findet eine Art Verbrennung in seinen eigenen Elementen Statt, es entwickelt sich ein Zimmtgeruch, ferner salpetrige Säure, es destilliren flüchtige fette Säuren über und der Rückstand ist ganz schwarz und zähe geworden, man kann aber noch Korksäure darin nachweisen. Wird er mit Kali behandelt, so löst er sich mit blutrother Farbe auf und kann durch eine andere Säure wieder unverändert abgeschieden werden. Kocht man ihn mit Wasser in einer Retorte, so erleidet er eine Zersetzung; in die Vorlage gehen flüchtige fette Säuren über, im Wasser der Retorte sind Kork- und Pimelinsäure aufgelöst, von welchen erstere beim Erkalten herauskrystallisirt.

Dieser Körper scheint also jenen Theil des Atoms der Oelsäure an Untersalpetersäure gebunden zu enthalten, welcher die Korksäure, Pimelinsäure, ferner die Säuren $(CH)_n O_4$ liefert. Da es nicht möglich ist, ihn frei von fremden Beimengungen zu erhalten, so habe ich keine nähere Untersuchung desselben vorgenommen.

Durch die gemeinschaftliche Entstehungsweise der flüchtigen fetten Säuren aus Oelsäure, ist das allgemein verbreitete Vorkommen derselben neben Oelsäure fast in allen Fetten erklärlich. Wie schon oben bemerkt, habe ich im Verlaufe mehrerer Jahre viele der thierischen Fette auf ihre flüchtigen Säuren theils selbst untersucht, theils untersuchen lassen, z. B. das Hühnerfett, das Hühnereifett, das Gänsefett, Schlangenfett, Dachsfett, Hasenfett, vorzüglich Menschenfett und mehrere andere, und in jedem haben sich ohne Ausnahme wenigstens kleine Mengen flüchtiger fetter Säuren gezeigt, am verbreitetsten scheint Capryl-, Capron- und Baldriansäure zu seyn.

Das Menschenfett, welches Lerch besonders sorgfältig und in größerer Menge untersuchte, gab, neben der bekannten Margarin- und Oelsäure, eine hinreichende Menge flüchtiger fetter Säuren, besonders Caprylsäure, so dafs sogar das Barytsalz der letzteren dargestellt werden konnte. Wie schon mehrmals erwähnt, bringt wenigstens auf mein Geruchsorgan verdünnter Geruch nach Caprylsäure dieselbe Empfindung hervor, wie der gewöhnliche Schweifs gesunder Menschen, und es ist gewifs auch die Caprylsäure des Menschenfettes, welche bei heftiger Körperbewegung, oder nach starker Erhitzung, mit dem Schweifs sich verflüchtigt.

Nach den gegenwärtigen chemischen Kenntnissen, welche wir über die gewöhnlichen Fette des Pflanzen- und Thierreiches besitzen, sind sie Verbindungen der festen fetten Säuren, der Oelsäure, sowie der flüchtigen Säuren mit Lipyloxyd. Auch der minder geübte kann mit Leichtigkeit die frischen ausgelassenen Fette nach ihrem Geruch unterscheiden, er wird nie Ochsenfett mit Schweinefett oder Hühnerfett verwechseln, besonders wenn sie nur etwas über ihren Schmelzpunkt erwärmt sind, und doch enthalten sie alle dieselben näheren Bestandtheile. Hat man die Fette verseift und die Säuren abgeschieden, so kann man sehr häufig die verschiedenen Fette nicht mehr von einander unterscheiden. (Die Butter ist natürlich davon ausgenommen.) Während der Verseifung ist also jene Substanz verschwunden, welche die verschiedenen Fette auszeichnet, sie scheint sich verflüchtigt zu haben oder zersetzt worden zu seyn. Diese Substanzen nun, welche den eigenthümlichen Geruch der Fette verursachen, sind noch nicht isolirt worden. Es wäre möglich, dafs es die entsprechenden Lipyloxydverbindungen der flüchtigen fetten Säuren wären.

Das Guanin und seine Verbindungen;

von *B. Unger.*

Den Gegenstand der folgenden Versuche bildet derselbe Körper, welchen ich im vorigen Jahre als Xanthin oder Harnoxyd beschrieb, und der, wie es kürzlich dargethan wurde *), nicht identisch mit jenem ist, sondern seiner Zusammensetzung nach wesentlich von ihm abweicht. Während ausnahmsweise in menschlichen Harnblasen das Harnoxyd beobachtet wurde, fehlt in keiner Guanosorte das Guanin. Besonders reich daran ist der peruanische Guano, der afrikanische viel ärmer, und um es aus letzterem rein darzustellen, darf man Mühe und Zeit nicht sparen. Im Zustande vollkommener Reinheit ist das Guanin nicht gelblich gefärbt, sondern weifs, und seine Verbindungen mit Säuren sind farblos. So erhält man es, wenn gröfsere Massen mit einem Ueberschufs von concentrirter Salzsäure in der Wärme behandelt werden und man Sorge trägt, dafs sich nicht alles auflöse; das ungelöste ist ein schon reineres Salz, welches man sammelt und einer gleichen Behandlung öfter unterwirft.

Das Guanin übt keine Reaction auf Pflanzenfarben, es ist in Wasser unlöslich. Einige Gramme wurden mit Wasser in ein Glasrohr eingeschlossen und auf 250° C. erhitzt. Unter so grofsem Drucke schien es keine Veränderung zu erleiden; die Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten abfiltrirt und geprüft. Sie besafs eine schwach alkalische Reaction, aber es ergab sich, dafs diese von einer höchst unbedeutenden Menge Ammoniak herrühre. Uebrigens war das Wasser rein, und auch das Guanin hatte seine Eigenschaften unverändert beibehalten.

*) Diese Annal. Bd. LVIII S. 19.

Ich glaubte besonders noch einen Versuch wiederholen zu müssen, den ich zur Zeit seiner Entdeckung anstellte. Es war diefs die Probe auf einen Schwefelgehalt mittelst Salpeter und Soda. Diefsmal trug ich in ein schmelzendes Gemenge von kaustischem Kali und Salpeter etwa 2 Grm. Guanin ein. Nach beendigter Zersetzung wurde die Masse in Wasser gelöst, mit Salpetersäure übersättigt und mit Chlorbarium versetzt. Es trat aber nicht die geringste Trübung ein, und auch nach 24 Stunden blieb die Flüssigkeit wasserklar. Indem nämlich diese Reaction die Abwesenheit von Schwefel darthut, lehrt sie, dafs die Widersprüche, welche das Guanin zeigt, nicht auf der Vernachlässigung dieses Elementes beruhen.

1. *Die Platinverbindung.*

Diejenigen Versuche, zu welchen ich zunächst übergehe, haben meine Ansicht über die Formel und das Atomgewicht des Guanins wesentlich geändert. Sie betreffen die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes, welches nach gehöriger Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile keine Analogie mit dem Platinsalmiak mehr zeigt, sondern in der Reihe der Verbindungen vereinzelt dasteht.

Als ich die Formel $C_5\ N_2{}^1/_2\ H_2{}^1/_2\ O$ statt der einfacheren $C_{10}\ N_5\ H_5\ O_2$ für das Guanin aufstellte, ahnte ich den Verstofs gegen ein allgemein gültiges Gesetz; aber ich gab ihr den Vorzug, theils um nicht saure Verbindungen mit Chlorwasserstoff und Salpetersäure annehmen zu müssen, theils weil eine mangelhafte Bestimmung des Platindoppelsalzes ihr das Wort zu reden schien; denn dieses Salz konnte, wenn es dem Platinsalmiak analog zusammengesetzt war, wohl einer Theorie das Gleichgewicht halten.

Bei der Darstellung des Platindoppelsalzes mufs man, um ein und dasselbe Präparat zu erhalten, auf folgende Weise ver-

fahren : man fügt zu einer heifsgesättigten Lösung von Guanin in Salzsäure einen Ueberschufs von heifser, concentrirter Platinlösung und dampft bei Siedhitze das Gemisch zur Hälfte ein. Es findet hierbei keine Gasentwickelung Statt, wenn die Platinchloridlösung frei war von einer Oxydationsstufe des Stickstoffs. Unter diesen Umständen erhält man nach dem Erkalten stets pomeranzengelbe Krystalle, welche, mit Alkohol oder Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, beim Verbrennen gegen 35 pC. Platin liefern. Ihr Pulver ist citronengelb; sie sind in Wasser nicht viel löslicher als Platinsalmiak. Es ist nothwendig, dafs bei ihrer Bereitung das Gemisch einige Zeit hindurch im Kochen erhalten werde, weil sonst Krystalle von salzsaurem Guanin mit dem Doppelsalze zugleich anschiefsen, welche mechanisch nicht von einander getrennt werden können.

Die Analyse wurde nach den bekannten Methoden ausgeführt; um das Chlor zu bestimmen, wurde die Verbindung mit Soda geschmolzen, die gelöste Masse zur Austreibung des gebildeten Cyans mit einem Ueberschufs von salpetersaurem Ammoniak digerirt und nach Entfernung des ausgeschiedenen Platins das Chlor als Chlorsilber gewogen.

0,7545 Grm. Platinsalz gaben 0,2855 Grm. Kohlensäure und 0,133 Grm. Wasser.

0,946 Grm. Platinsalz gaben 0,381 Grm. Kohlensäure und 0,169 Grm. Wasser.

0,695 Grm. Platinsalz gaben 0,263 Grm. Kohlensäure und 0,118 Grm. Wasser.

0,3325 Grm. gaben, mit Natronkalk geglüht, 0,288 Grm. Platin.

1,154 Grm. gaben 1,494 Grm. Chlorsilber.
1,3073 „ „ 1,689 „ „
0,967 „ „ 1,2485 „ „
0,495 „ „ 0,635 „ „

1,154 Grm. gaben 0,405 Grm. Platin
1,3073 „ „ 0,4593 „ „
0,967 „ „ 0,336 „ „
0,495 „ „ 0,173 „ „

oder in 100 Theilen wurde erhalten :

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Chlor	Platin
10,32	1,96	12,30	32,0	35,09
10,98	1,98	„	31,94	35,13
10,32	1,88	„	31,92	34,74
„	„	„	31,72	34,95.

Gefunden im Mittel		Berechnet nach $C_{10}\ N_4\ H_8\ O_2\ ClH,\ 2\ Pt\ Cl_2 + 4\ HO$	
Kohlenstoff	10,54		10,66
Wasserstoff	1,94		1,78
Stickstoff	12,30		12,44
Chlor	31,89		31,52
Platin	34,98		35,07
Verlust	8,45	Sauerstoff	8,53
	100,00.		100,00.

Schon früher hatte ich beim Trocknen der Verbindung durch einen Luftstrom bemerkt, dafs das Gas bei seinem Austreten viele Stunden hindurch nicht aufhörte, Lackmuspapier zu röthen. Es sollte daher durch einen Versuch die Menge Chlorwasserstoff bestimmt werden, welche von dem Salze entweicht, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch bei erhöhter, und ich hoffte dadurch eine Controle für die Analyse zu erhalten. An den Apparat, welcher die gewogene Verbindung enthielt, fügte ich eine Vorrichtung zur Aufnahme des Chlorwasserstoffgases mittelst einer Silberlösung; daran schlofs sich ein Chlorcalciumrohr. Nachdem ein rascher Strom trockener Luft bei 15° mehrere Stunden lang durch den Apparat getrieben war, hatte sich die Silberlösung kaum bemerkbar getrübt und der Verlust, den das Doppelsalz erlitten hatte, betrug nicht mehr

als $^1/_{10}$ pC. Derselbe Versuch wurde darauf bei 100° angestellt. Alsbald condensirten sich im kälteren Theil des Apparates Wassertropfen, welche durch den Luftstrom der Silberlösung zugeführt wurden, die dadurch an ihrer Klarheit fast nichts einbüfste. Die Hitze wurde auf 120° gesteigert und der Versuch als beendigt angesehen, als in dem kälteren Schenkel kein Wasser mehr zum Vorschein kam. Das Salz war citronengelb geworden und besafs ein mattes Ansehen. 3,483 Grm. verloren bei 120° 0,227 Grm. oder 6,51 pC. Wasser; eine entsprechende Gewichtszunahme hatten Silberlösung und Chlorcalciumrohr erfahren.

6,51 pC. Wasser entsprechen 4 Aequivalenten; die Berechnung verlangt 6,39 pC.

Diese Verbindung ändert also bei gewöhnlicher Temperatur ihre Zusammensetzung nicht. Läfst man sie indessen lange über Schwefelsäure stehen, so werden die Krystalle an ihrer Oberfläche matt und es entweicht, namentlich im Anfange, mit dem Wasser zugleich ein wenig Salzsäure, welche eingelegtes Lackmuspapier röthet und dadurch zu dem Irrthum Veranlassung gab, dafs eine wesentliche Menge Chlorwasserstoff sich freiwillig von derselben trenne.

Bei der Anordnung der Elemente dieser Verbindung zu einer Formel, kommt sicher Vieles auf die Natur des entwässerten Salzes an; es könnte sich ja in verschiedene Bestandtheile zerlegt haben. Wird es indessen mit Alkohol übergossen, so löst sich kein Platinchlorid auf; es ist in Wasser sogar etwas schwerlöslicher geworden. In einer grofsen Menge siedenden Wassers löst sich aber die Verbindung vollständig, und es krystallisirt beim Erkalten das ursprüngliche Salz. Kohlensaures Natron löst sie mit Leichtigkeit und ohne Gasentwickelung auf, und durch das Hinzufügen einer Säure schlägt sich wiederum die frühere Verbindung nieder.

Unmöglich kann daher das entwässerte Salz Guanin oder

salzsaures Salz in ungebundenem Zustande enthalten; es ist mithin auch unwahrscheinlich, dafs die 4 Aeq. Wasser ganz oder zum Theil die Rolle des Chlorwasserstoffs übernommen haben sollten; eine Ansicht, welcher aufserdem, weil kein analoger Fall für sie spricht, eine wesentliche Stütze fehlt; und folglich werden wir darauf geführt, als einfachsten Ausdruck für das Guanin die Formel : C_{10} N_5 H_5 O_2 anzunehmen, vorausgesetzt, dafs diejenige des Doppelsalzes sey :

$$C_{10}\ N_5\ H_5\ O_2\ Cl\ H,\ 2\ Pt\ Cl_2 + 4\ HO.$$

2. *Die salpetersauren Salze.*

Das verschiedene Aeufsere, welches die Krystalle von salpetersaurem Guanin zeigen, je nachdem sie aus einer mehr oder weniger sauren Lösung anschossen, bewog mich, sie in Bezug auf ihre Zusammensetzung einer vorläufigen Prüfung zu unterwerfen. Es ergab sich hierbei, dafs der Gehalt an Säure gröfser war, wenn eine stärkere und kleiner, wenn eine schwächere Säure zu ihrer Darstellung gedient hatte.

Bei Anwendung eines Gemisches von gleichen Theilen Wasser und einer Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,25 bilden sich Krystalle mit dem niedrigsten Säuregehalt. Sie besitzen das Ansehen langer, äufserst feiner Haare von concentrischer Gruppirung und erscheinen, namentlich nach raschem Erkalten, wie ineinander verfilzt. Ihre Löslichkeit wird durch Wärme aufserordentlich gesteigert und sie vertragen die Siedhitze, ohne sich zu zersetzen. Dasselbe Salz scheint auch in jeder verdünnteren Auflösung zu entstehen. Sein Geschmack ist anfangs sauer, darauf herbe, und es röthet Lackmus sehr stark. Wir betrachten es als die neutrale Verbindung.

Wird hingegen Guanin in einer Salpetersäure vom Gewicht 1,25 bei 60—80° gelöst, so krystallisirt beim Erkalten ein Salz vom höchsten beobachteten Säuregehalt, nämlich dem Doppelten der vorigen Verbindung. Die Krystalle bestehen aus soliden,

kurzen Prismen und sind ihrem Aeufsern nach mit den vorhergehenden gar nicht zu verwechseln.

Durch ungleiches Vermischen der heifsen Lösungen beider Salze endlich erhielt ich noch zwei andere Verbindungen in einfachen Verhältnissen, welche ihrem Habitus, sowie ihrer Zusammensetzung nach gleichsam als die Mittelglieder zwischen jenen angesehen werden können.

Sämmtliche Salze verwittern in freier Luft und verlieren dabei auch etwas Säure; sie würden wohl die ganze Menge derselben in höherer Temperatur einbüfsen, wenn diese alsdann nicht zersetzend einwirkte, wodurch dem Versuch seine Grenze gezogen wird.

Bei der Analyse wurde zum Theil eine schon früher beschriebene Methode *) befolgt, deren Anwendbarkeit die beigefügten Controlen verbürgen :

Erste Verbindung		Kohlensäure	Wasser
0,541	gaben	0,495	0,189
0,6415	„	0,591	0,229.

Auf 6,15 C.C. Kohlensäure wurden erhalten 3,7 C.C. Stickgas **).

Auf 6,55 C.C. Kohlensäure wurden erhalten 3,95 C.C. Stickgas.

0,805 Grm. gaben 0,508 Guanin und 0,3293 Platin, oder in 100 Theilen :

Kohlenstoff	Wasserstoff
25,10	3,88
25,12	3,96.

Das Verhältnifs von Kohlenstoff zu Stickstoff ist in beiden Fällen = 5 : 3.

---

*) Poggend. Ann. Bd. LXV S. 230.

**) Nach Bunsen's Methode.

Endlich wurden gefunden 63,1 pC. Guanin
22,4 » Salpetersäure.

Gefunden im Mittel		Berechnet nach C_{10} N_5 H_5 O_2 NO_5 + 4 HO	
Kohlenstoff	25,11		24,89
Wasserstoff	3,92		3,73
oder :			
Guanin	63,1		62,7
Salpetersäure	22,4		22,4
Verlust	14,5	Wasser	14,9
	100.		100.

1,637 Grm. der zweiten Verbindung gaben 0,788 Guanin und 1,0273 Platin.

Auf 4,5 C.C. Kohlensäure wurden erhalten 3,2 C.C. Stickgas
» 7,05 » » » » 5,0 » »
» 6,65 » » » » 4,7 » »
oder in 100 Theilen 48,14 Guanin
34,42 Salpetersäure.

Das Verhältnifs von Kohlenstoff zu Stickstoff war, wie
10 : 7,1
10 : 7,09
10 : 7,06.

Gefunden		Berechnet nach C_{10} N_5 H_5 O_2 2 NO_5 + 6 HO	
Guanin	48,14		48,24
Salpetersäure	34,42		34,50
Verlust	17,44	Wasser	17,26
	100.		100.

Die dritte Verbindung, 3 C_{10} N_5 H_5 O_2, 4 NO_5 + 12 HO, wurde schon früher beschrieben und ihre Analyse mitgetheilt. Wenn nicht die Gleichartigkeit der Krystalle die Ansicht rechtfertigte, dafs dieser Körper ein selbstständiger und keine blofse mechanische Mengung wäre, so würde uns ohne Zweifel der

Wassergehalt bestimmen, ihn für eine besondere Verbindung zu halten. Da nämlich:

$$3\ C_{10}\ N_5\ H_5\ O_2,\ 4\ NO_5 + 14\ HO$$

erst gleich sind

$2(C_{10}\ N_5\ H_5\ O_2,\ NO_5 + 4\ HO) + C_{10}\ N_5\ H_5\ O_2,\ 2\ NO_5 + 6\ HO$,

so müfste das Salz auch diese 14 und nicht, wie es der Fall ist, 12 Aeq. Wasser enthalten, um für ein Gemenge gelten zu können.

	Kohlensäure	Wasser
0,862 Grm. der vierten Verbindung gaben	0,649	0,285
0,671 „ „ „ „ „	0,506	0,237.

Auf 4,9 Kohlensäure wurden erhalten 3,25 C.C. Stickgas,

2,0605 gaben 1,066 Guanin und 1,172 Platin,

oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff	Wasserstoff
20,53	3,67
20,56	3,92.

Das Verhältnifs von Kohlenstoff zu Stickstoff ist wie 3 : 2 und es wurden gefunden: 51,73 pC. Guanin,

31,4 „ Salpetersäure.

	Gefunden im Mittel		Berechnet nach $3\ C_{10}\ N_5\ H_5\ O_2,\ 5\ NO_5 + 16\ HO$
Kohlenstoff	20,54		20,76
Wasserstoff	3,79		3,58
oder:			
Guanin	51,73		52,25
Salpetersäure	31,4		31,14
Verlust	16,87	Wasser	16,61
	100.		100.

Uebersichtlicher liefsen sich die vier Salze auf folgende Weise anordnen:

$$3\ C_{10}\ N_5\ H_5\ O_2,\ 3\ NO_5 + 12\ HO$$
$$\text{„} \quad 4 \text{„} + 12 \text{„}$$
$$\text{„} \quad 5 \text{„} + 16 \text{„}$$
$$\text{„} \quad 6 \text{„} + 18 \text{„}$$

3. *Die übrigen Verbindungen* *).

Salzsaure Salze. Zwei Verbindungen von Guanin mit Chlorwasserstoff wurden schon früher beschrieben : ich führe sie hier an mit dem richtigern Ausdruck für ihre Formel :

$$3\ (C_{10}\ N_5\ H_5\ O_2,\ ClH) + 7\ HO,$$

das gewöhnliche Salz, welches durch die Behandlung der Basis mit wässeriger Salzsäure entsteht, ist das neutrale, mit einem Wassergehalt = 10 pC. Dieser entweicht unter 100°; bei 200° aber wird auch sämmtlicher Chlorwasserstoff ausgetrieben, so dafs reines Guanin zurückbleibt.

$C_{10}\ N_5\ H_5\ O_2,\ 2\ ClH$, das saure Salz, entsteht durch Einwirkung von trocknem salzsaurem Gase bei niedriger Temperatur auf Guanin. Von der Verbindung trennt sich die Hälfte der Säure in mäfsiger Wärme, der Rest wird bei 200° verflüchtigt.

Neutrales, schwefelsaures Guanin,

$$C_{10}\ N_5\ H_5\ O_2,\ SO_3\ HO + 2\ HO,$$

verliert bei 120° 8,1 pC. Wasser oder 2 Aequivalente, das dritte Wasseratom ist durch Hitze nicht zu entfernen. Dieses Salz zersetzt sich in Berührung mit Wasser in freie Säure und amorphes Guaninhydrat, $3\ C_{10}\ N_5\ H_5\ O_2 + 4\ HO$, welches bei 125° 7,1 pC. oder 4 Aequivalente Wasser abgiebt.

In etlichen Guaninsalzen wurde ferner ein Verhältnifs der Basis zur Säure wie 3 : 4 beobachtet : dahin gehören aufser dem salpetersauren Salze die Verbindungen mit Phosphorsäure, Weinsäure und Oxalsäure.

---

*) Ihre Analysen sind am angeführten Orte mitgetheilt.

Das Natron-Guanin, $C_{10}\ N_5\ H_5\ O_2\ 2\ NaO + 6\ HO$, verwittert rasch und verliert bei 100° 33,3 pC. Wasser oder 6 Aequivalente. Seine Bestandtheile zeigen eine so geringe Verwandtschaft zu einander, dafs Kohlensäure und selbst Wasser ihre Verbindung aufhebt, so dafs ein Theil vom Guanin natronfrei ausgeschieden wird.

Unter den betrachteten Salzen :

	$C_{10}\ N_5\ H_5\ O_2$	$ClH,\ 2\ PtCl_2$	$+ 4\ HO$
	„	ClH	$+ \times HO$
	„	$2\ ClH$	
	„	$SO_3\ HO$	$+ 2\ HO$
	„	NO_5	$+ 4\ HO$
3	„	$4\ NO_5$	$+ 12\ HO$
3	„	$5\ NO_5$	$+ 16\ HO$
	„	$2\ NO_5$	$+ 6\ HO$

bemerken wir mithin kein einziges basisches, sondern nur neutrale und saure. Diese Thatsache verdient besondere Erwägung; denn sie lehrt, dafs nicht in allen Fällen die schwachen Basen vorzugsweise basische Verbindungen eingehen und beweist, dafs Salpetersäure und Chlorwasserstoff saure Salze zu bilden vermögen.

Die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes aber fordert auf, die Platinverbindungen derjenigen organischen Basen, deren Platingehalt allein bestimmt wurde, der Prüfung auf einen Wassergehalt sowohl, als auch auf ihre fragliche Analogie mit dem Platinsalmiak zu unterwerfen. Denn wir sind berechtigt, dem Guanin eine Stelle einzuräumen unter den organischen Basen.

Die Ueberharnsäure (?);

von *Demselben.*

Durch die Einwirkung eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Guanin bildet sich meist ausschliefslich Oxalsäure und Ammoniak : 1 Aeq. Guanin nimmt dabei 3 Aeq. Sauerstoff auf und setzt sich mit 15 Aeq. Wasser in 5 Aeq. oxalsaures Ammoniumoxyd um :

$$C_{10}\ N_5\ H_5\ O_2 + 3\ O + 15\ HO = 5\ C_2\ O_3\ NH_4\ O.$$

In einem solchen Gemenge hatten sich einst über Nacht sehr glänzende kleine Krystalle ausgeschieden, an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend. Sie liefsen sich mit Wasser von anhängender Mutterlauge befreien und verbrannten erhitzt ohne Rückstand. Sie reichten hin zu einer quantitativen Bestimmung und die daraus abgeleitete Formel vergröfserte das Interesse an dem neuen Producte nicht wenig. Diese gab auch den Anlafs zu ihrer Benennung, der bis jetzt, ich mufs es bekennen, kein anderer Grund das Wort redet, als dafs sie dem Gedächtnifs einen Anhaltspunkt zu gewähren vermag.

Damals suchte ich mir auf die frühere Weise eine hinreichende Quantität der Substanz zu verschaffen, allein wie zahlreich auch die Gemische waren, in denen ich ihre Bildung erwartete, so vergingen doch Tage und Wochen, bevor ihre fernere Darstellung gelang.

Das Verfahren, welches ich mittheile, stützt sich auf die Erfahrung und ich beschreibe es umständlich, weil nur bei einer gewissenhaften Befolgung aller Punkte das Ziel erreicht wird. Man menge 3 Theile Guanin innig mit 5 Thl. chlorsauren Kalis und füge 25 Thl. Wasser und darauf 30 Thl. Salzsäure hinzu. Durch die Bildung von salzsaurem Guanin wird zu Anfang die Masse fest, aber sie löst sich nach einiger Zeit freiwillig unter Entwicklung

von chlorigsaurem Gas. Erhält man dann die Temperatur des Gemisches auf + 25°, so entstehen binnen 24 Stunden Krystalle von Ueberharnsäure, deren Bildung durch ein Schaben an der Gefäfswand etwas beschleunigt wird. Das Verhältnifs von 3 Gewichtstheilen Guanin auf 5 chlorsauren Kalis entspricht nahezu dem von 1 Aeq. Guanin auf 2 des Kalisalzes und auf folgende Art liefse sich vielleicht die Zersetzung veranschaulichen:

1 Aeq. Guanin			1 Aeq. Ueberharnsäure
2 » chlors. Kali	=		1 » Salmiak
3 » Chlorwasserstoff			2 » Chlorkalium
1 » Wasser			2 » chlorige Säure.

Die rohen Krystalle enthalten gewöhnlich eine geringe amorphe Beimengung, von der sie jedoch mit Leichtigkeit befreit werden können. Löst man nämlich die Ueberharnsäure in Ammoniak mit einer grofsen Menge heifsen Wassers verdünnt, fügt dazu eine Silberlösung, übersättigt das Ganze mit einigen Tropfen Salpetersäure und filtrirt rasch und behutsam, so krystallisirt aus dem Filtrat die reine Ueberharnsäure, während die Verunreinigung mit Silberoxyd verbunden auf dem Filter zurückbleibt.

Auf diese Art erhielt ich an Ueberharnsäure 8 pC. von dem Gewicht des angewandten Guanins: die gröfste Menge desselben war zu oxalsaurem Ammoniak oxydirt worden. Wegen einer so geringen Ausbeute versuchte ich die Einwirkung der übrigen Oxydationsmittel, doch ohne Erfolg. Sie gaben zum Theil neue Producte, die leichtkenntliche Ueberharnsäure aber zeigte sich nicht.

0,5355 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,611 Grm. Kohlensäure und 0,126 Grm. Wasser.

0,366 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,418 Grm. Kohlensäure und 0,086 Grm. Wasser.

Auf 11,1 C.C. Kohlensäure wurden erhalten 4,5 Stickgas
„ 7,45 „ „ „ „ 3,05 „
oder in 100 Theilen :

Kohlenstoff	Wasserstoff
31,11	2,61
31,14	2,60.

Das Verhältnifs von Kohlenstoff zu Stickstoff ist in beiden Fällen wie 10 : 4.

	Gefunden im Mittel	Berechnet nach C_{10} N_4 H_8 O_9
Kohlenstoff	31,12	31,09
Wasserstoff	2,60	2,59
Stickstoff	„	29,02
Sauerstoff	„	37,30
		100.

Die Ueberharnsäure krystallisirt in kurzen rhombischen Prismen mit schiefen Endflächen, oder federförmig, wie der Salmiak. Die Krystalle sind glänzend, farblos, ohne Geruch und Geschmack und knirschen zwischen den Zähnen : sie röthen jedoch feuchtes Lackmuspapier, sind schwerlöslich in Wasser und Säuren, aber löslich in sehr geringen Quantitäten kaustischer und kohlensaurer Alkalien. Beim Glühen entwickeln sie neben Wasserdampf eine reichliche Menge Cyansäurehydrat und es bleibt eine schwer verbrennliche Kohle :

$$C_{10}\ N_4\ H_8\ O_9 = 4\ CyO\ HO + HO + 2\ C.$$

Um das Atomgewicht der Säure zu bestimmen versuchte ich die Darstellung des Ammoniaksalzes. Die Säure wurde in Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die gebildeten Krystalle wurden mit Kupferoxyd verbrannt.

Auf 6,3 C.C. Kohlensäure erhielt ich 2,55 C.C. Stickgas,
„ 4,91 „ „ „ „ 2,04 „ „

oder ein Verhältnifs von Kohlenstoff zu Stickstoff wie 10 : 4,0 und 10 : 4,1.

Der untersuchte Körper war nichts anderes, als unveränderte Ueberharnsäure.

Seinen Zweck verfehlte auch das Silbersalz, ein weifses, weiches, lockeres Pulver, welches im Tageslicht sein Ansehen nicht verändert. Es wurde neutrales, salpetersaures Silberoxyd zu einer verdünnten, neutralen Lösung der Säure in Ammoniak gegossen: sogleich entstand ein käsiger Niederschlag und die Flüssigkeit wurde sauer. Nach dem Waschen und Trocknen bei 100° wurde die Verbindung verbrannt und gab 66,3 pC. Silber.

Ein andermal wurde die Flüssigkeit über dem Niederschlage mit Ammoniak genau neutralisirt und das Gemisch 24 Stunden lang mäfsig warm gehalten, wobei die Reaction vollkommen neutral blieb. Das Salz enthielt aber nach dem Trocknen bei 100° 10 pC. Silber weniger, als das vorige.

0,5165 Grm. der Verbindung gaben 0,255 Grm. Kohlensäure und 0,039 Grm. Wasser.

0,4655 Grm. der Verbindung gaben 0,228 Grm. Kohlensäure und 0,037 Grm. Wasser.

0,3155	Grm.	gaben	bei	der	Stickstoffbestimmung	0,2869	Grm.	Platin
0,228	»	»	»	»	»	0,201	»	»
0,336	»	»	»	»	»	0,191	Grm.	Silber
0,2815	»	»	»	»	»	0,160	»	»

oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Silber
13,46	0,84	12,92	56,84
13,35	0,88	12,50	56,83.

Gefunden im Mittel

Kohlenstoff	13,4
Wasserstoff	0,86
Stickstoff	12,71
Silber	56,83.

Eine brauchbare Formel läfst sich aus diesen Daten schwerlich berechnen, allein die Verbindung macht uns mit derjenigen Quantität Wasser bekannt, welche abscheidbar ist durch Basen. Nach Abzug des Silberoxydes bestand die organische Substanz aus :

	Umgerechnet auf 100 Theile	Berechnet nach C_{10} N_4 H_3 O_7
Kohlenstoff	34,33	34,28
Wasserstoff	2,18	1,71
Stickstoff	32,03	32,01
Verlust	31,46	32,0
	100.	100.

Zwei Aequivalente Wasser waren mithin vertreten durch Silberoxyd, von welchem freilich noch ein nicht unbedeutender Ueberschufs in der Verbindung zugegen war.

Die Formel der Ueberharnsäure wäre demnach :

$$C_{10}\ N_4\ H_3\ O_7 + 2\ HO.$$

Andere Salze wurden nicht dargestellt : Chlorbarium und Chlorcalcium bewirkten in der alkalischen Auflösung der Säure keine Fällung.

Nicht ohne Zögern theilte ich obige Erfahrungen mit, die der zeitraubenden Darstellung und der Kostbarkeit des Materials wegen so mangelhaft ausfielen : doch erfuhren wir öfter, dafs solche Substanzen, die wir als Seltenheiten zu betrachten gewöhnt waren, auf anderem Wege erzeugt, einer gründlichen Forschung sich nicht länger entzogen. Wem darum in Zukunft die Ueberharnsäure begegnet, der finde um etwas seine Arbeit erleichtert.

Ueber die vermeintliche Entstehung des Fettes aus Zucker mittelst Galle;

von Dr. *H. Meckel.*

Im vergangenen Jahre beschrieb ich in meiner Inauguraldissertation einige Versuche, welche mir die Ansicht zu bestätigen schienen, von welcher ich bei Anstellung jener Versuche ausgegangen war, dafs nämlich das Fett des thierischen Körpers innerhalb desselben zum Theil aus den amylum- und zuckerartigen Nahrungsmitteln gebildet werde, nachdem dieselben im Magen in Traubenzucker übergeführt worden sind, und dafs die Galle es sey, welche wesentlich diesen Umbildungsprocefs einleite. Auf folgende Weise bemühte ich mich unter Leitung des Herrn Prof. Marchand, die Richtigkeit jener Ansicht zu beweisen.

Gewogene Portionen der Galle ein und desselben Rindes wurden 20 Stunden hindurch in einem Brütkasten der Temperatur des menschlichen Körpers ausgesetzt, nachdem einige derselben mit Traubenzucker versetzt waren. Bei dieser Digestion zeigte sich, dafs die mit Zucker versetzten Portionen einen starken Schaum bildeten, was bei den zuckerfreien dagegen nicht eintrat. Diese Schaumbildung glaubte ich der Entwickelung von Kohlensäure zuschreiben zu dürfen, wodurch dann die Bildung des Fettes aus dem Zucker denkbar wurde, denn aus diesem mufs Sauerstoff entfernt werden, wenn Fett entstehen soll und Sauerstoff wird bekanntlich am leichtesten in Form von Kohlensäure aus organischen Körpern entfernt.

Um diefs näher zu untersuchen, wurden nach der 20stündigen Digestion die verschiedenen Portionen Galle zur Extractdicke eingedampft und mit Aether wiederholentlich extrahirt. Der Aether zog jetzt aus denjenigen Portionen, welchen Zucker

zugesetzt war, viermal so viel eines eigenthümlichen Stoffes aus, wie aus einer gleichen Quantität reiner Galle und dieser Stoff stimmte in seinem Verhalten so nahe mit dem des Fettes überein, dafs ich ihn als solches betrachten zu dürfen glaubte. Er hatte die Consistenz von halb weichem Wachs, war gelblich, in warmem Alkohol leicht, in Wasser dagegen nicht löslich. Wasser wurde aber, wenn man ihn längere Zeit damit kochte, milchig und bekam einen widerlich stehenden Geruch. Kaustisches Kali löste denselben in der Wärme fast ganz auf und Salzsäure fällte ihn aus dieser Lösung. Dieser Niederschlag war amorph und setzte sich allmählich als ein weifser Staub ab, der in der Wärme leicht zusammen schmolz und in Alkohol und Aether löslich war. Sowohl als das Extract der reinen, als das der mit Zucker versetzten Galle mit Kali digerirt wurde, blieb eine geringe Menge einer Substanz zurück, welche als Cholesterin bezeichnet werden mufste. In dem Extract der zuckerhaltigen Galle war jedoch die Menge dieser Substanz bedeutend gröfser, als in dem der reinen Galle. Was die Untersuchung bedarf, durch welche nachgewiesen werden sollte, ob die Menge des Zuckers in der Galle durch die Digestion abgenommen habe, so führte sie leider zu keinem bestimmten Schlufs.

Diefs waren die Resultate meiner unter Leitung des Herrn Prof. Marchand angestellten Versuche, deren genauere Beschreibung in meiner Inauguraldissertation enthalten ist. Obgleich ich stets den Wunsch hegte, diese so wichtige Untersuchung weiter auszudehnen, so gestatteten es doch lange Zeit hindurch die Umstände nicht, bis ich endlich Gelegenheit fand, in dem Laboratorium und unter Leitung des Herrn Dr. Heintz in Berlin, meine Versuche fortzusetzen. Doch auch hier habe ich, gehindert durch die medicinische Staatsprüfung, der ich mich in der Zeit unterzogen hatte, nur wenige Versuche anstellen können, jedoch hinreichend, um zu der Ueberzeugung zu

kommen, dafs die Schlüsse, welche ich aus meinen früheren Versuchen ziehen zu dürfen geglaubt habe, wesentlich modificirt werden müssen, obgleich das directe Resultat der neuen Versuche dasselbe war, wie das der frühern. Diefs sowohl, wie die Arbeit des Herrn Dr. Schiel *), veranlassen mich, schon jetzt die freilich wenig ausgedehnten Versuche nebst den Schlüssen bekannt zu machen, wozu jene mich geleitet haben.

Herr Dr. Schiel scheint mir den Vorwurf machen zu wollen, als sey selbst das Resultat meiner Versuche zweifelhaft. Wenigstens hat derselbe zwei Versuche auf eine ähnliche Weise, wie ich sie früher beschrieb, angestellt, hat aber nicht einen Körper, der dem von mir erhaltenen ähnlich wäre, in einigermafsen bedeutender Menge erhalten, am allerwenigsten aber einen wesentlichen Unterschied in der Menge der Substanz auffinden können, welche Aether aus reiner oder mit Zucker digerirter Galle auszog.

Diese Verschiedenheit unserer Resultate erklärt sich aber leicht dadurch, dafs Herr Dr. Schiel die Galle nicht erst zum Extract abdampfte, ehe er sie mit Aether schüttelte. Wenn derselbe bei seinen Versuchen genau eben so verfahren wäre, wie ich, so würde er ohne Zweifel zu meinen Resultaten gelangt seyn. Davon haben mich meine unter Leitung des Herrn Dr. Heintz angestellten neuen Versuche überzeugt, die genau dieselben Resultate ergaben, als meine früheren. In der Voraussetzung, dafs mein Schlufs, es werde Fett durch Einwirkung der Galle aus Zucker gebildet, richtig sey, fügte ich zu jenen Versuchen noch den hinzu, die Menge der bei diesem Procefs gebildeten Kohlensäure zu bestimmen, um dieselbe mit der Menge des dabei gebildeten Fetts vergleichen zu können. Es geschah diefs auf die Weise, dafs eine gewogene Menge (61,801 Grm.) Ochsengalle mit Traubenzucker (1,006 Grm.)

*) Diese Annalen Bd. LVIII. S. 96.

versetzt und in einem Glaskolben, der mit einem Kork, durch den ein Chlorcalciumrohr ging, verschlossen war, digerirt wurde, während zugleich eine andere gewogene Menge Galle, ohne Zusatz von Zucker, eben so lange bei derselben Temperatur erhalten wurde. Bei jenem Versuch fand ich einen Gewichtsverlust von 0,072 Grm., welchen ich durch das Entweichen von Kohlensäure erklären zu dürfen glaube, obgleich mir die Zeit noch nicht vergönnt war, mich durch einen directen Versuch davon zu überzeugen. Die Bestimmung des nach meiner bisherigen Ansicht gleichzeitig gebildeten Fettes unterliefs ich, da ich unterdefs gefunden hatte, dafs diese Ansicht nicht richtig sey.

Zu diesem Resultate kam ich auf folgende Weise: Zur näheren Bestimmung der Natur des Aetherextractes wurde durch lange Zeit fortgesetztes Kochen desselben mit Wasser versucht, ob dieses ein merkliches Quantum desselben auflöse. Das Wasser wurde immer während des Kochens allmälig etwas milchig und durch stets neuen Zusatz von Wasser und Kochen mit demselben konnte es endlich dahin gebracht werden, dafs sich alles zu einer Art von Emulsion auflöste, die beim Erkalten stets bedeutend undurchsichtiger wurde, durchs Erwärmen aber den früheren Grad des Durchscheinens wieder erhielt. Diese Flüssigkeit liefs sich nicht klar filtriren. Das Mikroscop wies nach, dafs diese Trübung von suspendirten kleinen Kügelchen von fettähnlichem Ansehen abhing. Ich will daher nicht entscheiden, ob jenes Undurchsichtigerwerden der emulsionartigen Flüssigkeit davon herrührte, dafs etwas jener Kügelchen sich aufgelöst hatte, oder ob es nur davon abzuleiten sey, dafs dieselben beim Erkalten fest wurden und dadurch zugleich dem durchgehenden Lichte mehr Widerstand entgegen stellten. Liefs man etwas einer solchen emulsionartigen Flüssigkeit einige Zeit ruhig stehen, so sammelten sich die Kügelchen auf dem Boden an und konnten nun leicht wieder zusammengeschmolzen wer-

den. Die so gesammelte Substanz verbrannte auf einem Platinblech vollkommen, ohne eine Spur von Rückstand zu hinterlassen. Sie enthielt also keine feuerbeständigen Bestandtheile. Ich sammelte jetzt die ganze Menge der durch Aether aus den verschiedenen Portionen Galle ausgezogenen Substanz, um sie ferneren Versuchen, namentlich der Elementaranalyse zu unterwerfen, wenn ich die Aehnlichkeit derselben mit dem Fett bestätigt finden sollte, löste sie in kaustischem Kali auf und schlug sie aus dieser Auflösung durch Salzsäure nieder. Der Niederschlag wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Zunächst mufste es mir am Herzen liegen, nachzuweisen, ob der so erhaltene Stoff nicht die Reactionen der Galle zeigen möchte. Zu dem Ende unterwarf ich ihn der von Pettenkofer angegebenen Untersuchungsmethode und sah dabei die von diesem angegebenen Erscheinungen sämmtlich aufserordentlich deutlich eintreten. Jene Substanz wurde in Kalihydrat gelöst, diese Lösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, bis der zuerst entstehende Niederschlag sich wieder aufgelöst hatte, was leicht und vollständig eintrat, was aber nicht hätte geschehen dürfen, wenn die untersuchte Substanz eine fette Säure gewesen wäre, und nun eine Auflösung von Rohrzucker hinzugefügt. Sogleich erschien die schöne violette Farbe, welche nach Pettenkofer die Anwesenheit der Choleïnsäure charakterisirt. Ist demnach diese letztere Annahme von Pettenkofer richtig, so mufs ich die bei meinen Versuchen erhaltene Substanz gleichfalls für Choleïnsäure erklären. Jedenfalls geht aber aus obigen Versuchen hervor, dafs das, was ich früher für Fett hielt, nichts anderes ist, als ein Gallenbestandtheil, dafs also aus meinen früheren Versuchen nicht der Schlufs gezogen werden darf, dafs bei denselben aus dem Zucker Fett gebildet worden sey.

Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit; von *W. Heintz.*

Es ist nicht schwer, die Erscheinungen, welche Hr. Dr. Meckel bei seinen Versuchen gefunden hat, durch einfache bekannte chemische Thatsachen zu erklären. Er fand, dafs, wenn Galle mit Zucker bei der Temperatur des menschlichen Körpers digerirt und dann abgedampft wird, Aether mehr einer fettähnlichen Substanz auszog, als aus für sich eben so lange bei eben derselben Temperatur digerirter und abgedampfter Galle. Anfangs leitete er diese Vermehrung der durch Aether ausziehbaren Stoffe von einer Fettbildung aus Zucker her; später jedoch fand er, dafs der für Fett gehaltene Stoff nichts anderes sey, als ein Bestandtheil der Galle, der die von Pettenkofer angegebene Eigenschaft hat, in seiner Auflösung, in concentrirter Schwefelsäure, bei Zusatz einer Zuckerauflösung, schön roth gefärbt zu werden und der also nach diesem Choleïnsäure seyn mufste. Sehen wir dieses für richtig an und halten wir die Säure, welche in dem von Platner krystallisirt aus der Galle dargestellten Natronsalz enthalten ist, für identisch mit der Choleïnsäure, so läfst sich der Grund, wefshalb aus der mit Zucker versetzten Galle mehr jenes Stoffs durch Aether ausgezogen wird, als aus reiner Galle, leicht einsehen. Bei Digestion der Galle mit Zucker bei der Temperatur des menschlichen Körpers, mufs nämlich sich nothwendig Milchsäure bilden, wie aus den Versuchen von Fremy hervorgeht, der fand, dafs sie aus Zucker, Stärke, Gummi etc. entsteht, wenn sie unter Mitwirkung eines Ferments, d. h. eines stickstoffhaltigen Körpers, bei 20 bis 30° digerirt werden. Die stickstoffhaltige Substanz fehlt in der Galle nicht, es ist also zweifellos (? d. R.), dafs bei jener Digestion der Galle mit Zucker sich Milchsäure bildet. Diese scheidet

aus dem choleïnsauren Natron, welches in der Galle enthalten ist, die Choleïnsäure aus, die nun als in Aether nicht unlöslich, durch denselben aufgelöst werden kann, während das choleïnsaure Natron, welches, wie Platner fand, aus seiner Lösung in absolutem Alkohol durch Zusatz von Aether gefällt wird, sich nicht in Aether auflöst. Es ist also die Milchsäurebildung aus dem Zucker und die dadurch veranlafste Abscheidung der Choleïnsäure, der Grund, wefshalb Hr. Dr. Meckel aus der mit Zucker digerirten Galle mehr einer fettartigen Substanz auszuziehen vermochte, als aus reiner Galle.

Bestätigt wird diese Erklärungsweise der von Hrn. Dr. Meckel aufgefundenen Erscheinungen dadurch, dafs mit Zusatz von Salzsäure oder Milchsäure eingedampfte Galle an Aether gleichfalls mehr jenes Stoffes abgiebt, als wenn sie für sich eingedampft wird, wie diefs Hr. Dr. Meckel durch einige Versuche nachgewiesen hat, und ferner dadurch, dafs in der That die bei seinen Versuchen erhaltene, für Fett gehaltene Substanz, keine Spur feuerbeständiger Basen enthält.

Ueber die zuckerige oder Glucosegährung; von *Bouchardat* *).

Nach dem Beispiele einiger alten Chemiker hatte auch Fourcroy die Existenz einer zuckerigen Gährung angenommen; aber die sich daran knüpfenden Thatsachen erlangten erst nach den Versuchen von Kirchhof über die Umwandlung des Stärkmehls, jenen von Dubrunfaut über die gekeimte Gerste

*) Ann. de Chim. et de Phys. Mai 1845.

und endlich den schönen Untersuchungen von Payen über die Diastase, einige Wichtigkeit.

Wenn wir zur Glucosegährung alle Reactionen rechnen, wobei Glucose (Zucker) entsteht durch Entmischung oder Halbirung der Atome einer organischen Substanz, unter dem Einflusse eines stickstoffhaltigen, in unendlich kleiner Menge, wie Hefe, wirkenden Körpers, so mufs man darunter nicht blofs die Umwandlung des Stärkmehls in Dextrin und Glucose durch Diastase, sondern auch die Erzeugung von Glucose durch Synaptase, Amygdalin, Salicin oder Phloridzin, wovon ich in einer früheren Arbeit gehandelt habe, begreifen, und es ist sehr wahrscheinlich, dafs Glucose noch unter vielen analogen Bedingungen entsteht.

In gegenwärtiger Abhandlung beschäftige ich mich blofs mit der Wirkung der Diastase und anderer Erreger auf das Stärkemehl.

Speciell werde ich die Wirkung verschiedener, auf Stärkekleister wie Diastaste wirkender Substanzen, die Untersuchung über Substanzen, welche die Wirkung der Diastase auf Kleister verhindern können, sowie die daraus gezogenen Schlufsfolgerungen und endlich die Entscheidung, ob zur Umwandlung die Bildung von Kügelchen, ähnlich denen der weingeistigen Fermente, unerläfslich ist, abhandeln.

Von den wie Diastase wirkenden Substanzen. — Die Diastase wirkt ohne Zweifel am stärksten auf Stärkekleister, ist aber nicht die einzige Substanz, welche das Stärkmehl in Dextrin und Glucose verwandelt. Schon vor langer Zeit hat Kirchhof gezeigt, dafs Leim dieselbe Eigenschaft besitze. In einer 1832 von der Société de Pharmacie veröffentlichen Abhandlung, habe ich die Wirkung verschiedener anderer Substanzen angeführt.

Folgende Tabelle zeigt das Resultat der Einwirkung mehrerer Substanzen auf Stärkekleister.

Bezeichnung der Substanzen.	Resultat einer halbständigen Einwirkung bei 40° C.	Resultat der 24stündigen Einwirkung.	Menge der erhaltenen Glucose.
Reine Holzfaser	Keine Veränderung	Fast Nichts.	„
Hordeïn	„	„	„
Kleber	Kaum merkbare Verflüssigung	Klebrige Flüssigkeit	0,31
Frisches Pflanzenalbumin	Opalisirend, keine Veränderung in der Consistenz	Kaum merkbare Verflüssigung	„
Trocknes „	Anfang von Verflüssigung	Verflüssigung	„
Frischer roher Leim	Kaum merkbares Flüssigwerden	Klebrige Flüssigkeit	0,39
Trockner „ „ (gepulvert)	Augenscheinliche Verflüssigung	Vollständige Verflüssigung	0,97
Thierisches Eiweifs	Keine Veränderung	Klebrige Flüssigkeit	Spuren
Gallerte	„	„	„
Fibrin	„	„	„
Faulendes Fleisch	Sehr beträchtliche Verflüssigung	Vollständige Verflüssigung	0,52
Faulender Leim	Fast vollständige „	„	0,82
Bierhefe	„	„	1,02
Gekeimte Gerste	Vollständige „	„	3,78
Samenkeim der gekeimten Gerste	Fast Nichts	Klebrige Flüssigkeit	„
„ „ „ „	Vollständige Verflüssigung	Vollständige Verflüssigung	3,75
Faulende Gerste	Unvollständige „	Klebrige Flüssigkeit	0,43
Diastase	Vollständige „	Vollständige Verflüssigung	Unbestimmt
Magensaft eines Hundes	Keine Wirkung	Fast Nichts	„
Darmflüssigkeit eines Hundes	Unvollständige Verflüssigung	„	„

Magenhaut eines Hundes	Keine Wirkung	Fast Nichts	Unbestimmt
Membran des Dünndarms eines Hundes	„	„	„
Innere Membrane des Kropfes einer Taube	Geringe Verflüssigung	Theilweise Verflüssigung	„
Innere Membrane des Dünndarms einer Taube	Augenscheinliche „	Beträchtlichere „	„

Es fragt sich nun, ob die oben beschriebene Wirkung der sich wirksam zeigenden Substanzen einem einzigen, mit der Diastase identischen, in veränderlichen Mengen vorkommenden Körper zuzuschreiben sind, oder ob verschiedene Substanzen nur in einem allmälig abnehmenden Grade die Rolle der Diastase spielen können. Letztere Annahme scheint mir in vielen Fällen die wahrscheinlichste, denn ich habe aus vielen oben bezeichneten Substanzen nach dem von Payen angegebenen Verfahren, Diastase darzustellen gesucht, konnte aber die auflösende Kraft dieser merkwürdigen Substanz nicht darin auffinden.

In einer speciellen Untersuchung werde ich die Wirkung verschiedener, in den Magen von Thieren, welche sich mit Speisen verschiedener Art ernähren, gebrachter Flüssigkeiten, wovon einige eine ausgezeichnete Auflösungskraft besitzen, studiren.

Einfluſs verschiedener Agentien auf die Wirkung der Diastase oder gekeimten Gerste auf Stärkmehl. — Der Stärkekleister, den ich zu folgenden Versuchen anwandte, enthielt auf einen Theil Stärke 10 Theile Wasser. Zu 100 Grm. des Kleisters fügte ich 0,1 Diastase oder 5 Grm. Pulver von gekeimter Gerste. Die

verschiedenen Substanzen wurde jede in einer Dosis von 1 Grm. innig mit dem Kleister gemischt, worauf die Diastase zugesetzt und die Temperatur auf 60° erhalten wurde.

Einfluſs der Säuren. — Salpeter-, Schwefel-, Phosphor-, Salz- und Oxalsäure, sowie Wein- und Citronensäure, verhindern die Wirkung der Diastase auf den Kleister vollkommen. Diese, seit den Untersuchungen von Payen wohlbekannte Eigenschaft, wurde allen Säuren zugeschrieben; folgende Versuche werden aber zeigen, daſs diese Eigenschaft nicht allgemein ist. Ameisensäure erschwert nur die Verflüssigung, arsenige Säure hemmt die Wirkung anfangs, letztere beginnt jedoch bald wieder. Die Cyanwasserstoffsäure scheint nur wenig oder gar nicht zu wirken, ebenso die Essigsäure.

Tannin und die verschiedenen Substanzen, welche die unterschiedlichen Modificationen dieser Säure enthalten, scheinen im ersten Augenblicke die Wirkung der Diastase gänzlich aufzuheben, mit der Zeit sieht man aber, daſs sie dadurch nur erschwert wird.

Einfluſs der Alkalien. — Wie die starken Säuren, heben auch die fixen ätzenden Alkalien Kali und Natron, die Wirkung der Diastase auf den Kleister gänzlich auf. Derselbe Fall tritt beim Aetzkalke ein. Gebrannte Magnesia lähmt zuerst die Wirkung, mit der Zeit aber bemerkt man eine sehr deutliche Verflüssigung. Ammoniakflüssigkeit erschwert nur die Wirkung, ohne sie gänzlich zu verhindern, der Einfluſs von kohlensaurem Ammoniak ist noch viel geringer. Kohlensaures Kali und kohlensaures Natron haben eine ausgeprägtere Wirkung, aber die ihrer doppelt-kohlensauren Salze ist ausnehmend schwach, ebenso jene der basisch-kohlensauren Magnesia.

Einfluſs einiger einfachen Körper. — Phosphoreisen, gepulvertes Zink sind ohne Einfluſs auf den Bildungsprocefs von Glucose; Chlor und Brom zerstören ihn vollständig. Jod hemmt

anfangs die Wirkung, mit der Zeit bemerkt man aber eine deutliche Verflüssigung.

Einfluſs der Kupfer-, Quecksilber-, Silber-, Gold- und Bleiverbindungen. — Neutrales schwefelsaures und essigsaures Kupferoxyd, mehr noch Sublimat, verhindern die Umwandlung des Kleisters durch Diastase; die Wirkung des rothen Quecksilberoxyds, sowie die des Quecksilbercyanürs, obgleich deutlich, ist weit schwächer. Jene des Quecksilberchlorürs ist kaum bemerkbar.

Chlorgoldchlornatrium hebt die Wirkung vollkommen auf, der Kleister bleibt fest; dasselbe Verhalten zeigt salpetersaures Silberoxyd. In beiden Fällen wird ein Theil des Metalls abgeschieden.

Bleiessig schadet der Wirkung der Diastase, ohne sie gänzlich aufzuheben; Leinzucker übt einen kaum merklichen Einfluſs aus, Alaun verlangsamt, schwefelsaures Eisenoxyd zerstört die Wirkung.

Einfluſs der neutralen Salze. — Chlorcalcium, Chlorbarium und Chlorstrontium, sowie Chlorammonium, verhindern die Wirkung der Diastase auf den Kleister nicht; dasselbe ist der Fall bei den schwefelsauren und essigsauren Salzen von Kali, Natron und Magnesia, sowie bei borsaurem und phosphorsaurem Natron. Jodkalium, arseniksaures Kali und Natron verlangsamen die Wirkung nur sehr wenig.

Einfluſs der Alkaloide und anderer organischer Substanzen. — Strychnin, Morphin, Chinin, die schwefelsauren und salzsauren Salze von Morphin und Chinin erschweren nur sehr wenig die Wirkung der Diastase auf Kleister. Salicin, Harnstoff und alle neutralen, löslichen oder unlöslichen stickstoffhaltigen Substanzen üben keinen schädlichen Einfluſs auf den Umbildungsprocefs aus.

Einfluſs des Kreosots, Alkohols und Aethers. — Ich habe den Einfluſs des ätherischen Senf-, Rosmarin- und Pfeffermünzöles, sowie den des Terpentin-, Citronen-, Anis- und Gewürz-

nelkenöles untersucht. In allen diesen Fällen geht die Verflüssigung und Zuckerbildung ganz auf gewöhnliche Weise vor sich; Kreosot verhält sich wie die ätherischen Oele und Alkohol, reiner, sowie Essigäther, sind ebenfalls ohne Einflufs.

Beschäftigen wir uns nun einen Augenblick damit, den Einflufs der verschiedenen Substanzen, deren Wirkung auf den Gang der Glucose-, Benzoë- und Salicingährung wir kennen gelernt, zu vergleichen, so sieht man, dafs die Gifte auf alle Gährungen, wobei Glucose entsteht, fast gleiche Wirkungen ausüben; man bemerkt auch, dafs Körper, wie die Säuren und fixen Alkalien, welche die Glucosegährung aufheben, die Benzoë- und Salicingährung nur erschweren oder verlangsamen.

Was uns bei der Vergleichung der Resultate ebenfalls auffällt, sind die beträchtlichen Verschiedenheiten, welche in der Wirkung der Gifte auf die geistige, und andererseits die drei andern Gährungen, mit denen wir uns beschäftigt haben, besteht. So wirken die Blausäure, die Quecksilbersalze, der Aether, Alkohol, das Kreosot, Terpentin-, Citronen-, Gewürznelken- und Senföl zerstörend oder hemmend auf die alkoholische Gährung, während sie der Glucose-, Salicin- und Benzoëgährung durchaus nicht hinderlich sind.

Aus diesen Thatsachen müssen wir schliefsen, dafs sich die geistige Gährung auf eine auffallende Weise von den andern genannten Gährungen vollständig unterscheidet. Die geistige Gährung steht in innigem Zusammenhange mit dem Daseyn von Hefenkügelchen; die Glucose-, Salicin- und Benzoëgährung sind unabhängig von diesem Umstande.

Es fragt sich daher noch, ob zur Bildung von Glucose eigenthümliche Hefenkügelchen nöthig sind. Aus Vorhergehendem haben wir gesehen, dafs Substanzen, welche die alkoholische Gährung aufhoben, ohne Einflufs auf die Bildung von Glucose waren. Daraus schon konnte man schliefsen, dafs die Bildung solcher Kügelchen zu dieser Umwandlung unnöthig ist.

Die directe Beobachtung bestätigt diese Meinung. Fügt man eine klare Lösung von Diastase zu Stärkekleister, so verwandelt sich die Mischung, wenn die Diastase vollkommen kräftig, in gehöriger Menge vorhanden und die Temperatur auf 60° gehalten war, in eine durchsichtige Flüssigkeit, welche nur eine geringe Menge einer amorphen Substanz absetzt. Wird die Wirkung der Diastase während 24 Stunden, entweder durch Kraftlosigkeit derselben, oder Erniedrigung der Temperatur geschwächt, so kann man mit dem Mikroscope in dem Absatze ganz dünne Kügelchen entdecken, sie sind aber nur zufällig und theilen die energische Wirkung der Diastase durchaus nicht.

Aus diesen Beobachtungen schliefsen wir daher, dafs die geistige Gährung das Vorhandenseyn von Hefenkügelchen voraussetzt, welche zur Bildung von Glucose in verschiedenen Processen durchaus unnöthig sind.

Untersuchung über das Königswasser und ein besonderes Product, dem es seine Eigenschaften verdankt;

von *A. Baudrimont* *).

Die ältesten Chemiker gaben mehreren Gemischen, weil sie die Eigenschaft hatten Gold, aufzulösen, den Namen Königswasser, so einer Mischung von Salpetersäure und Kochsalz oder Salmiak, oder von Salzsäure und Salpeter, oder von Salzsäure und Salpetersäure, oder dem Destillat von Salpeter, Kochsalz und Eisenvitriol.

*) Annal de chim. et de phys. 3. sér. T. XVII.

Berthollet und H. Davy glaubten, dafs das gewöhnliche Königswasser Untersalpetersäure und Chlor enthalte, und dafs diesem letzteren die Wirkung auf das Gold zuzuschreiben sey, und diese Ansicht wurde allgemein angenommen. Indessen hat Edmund Davy 1831 die Resultate von Versuchen veröffentlicht, durch welche er nachzuweisen suchte, dafs nicht durch freies Chlor, sondern durch ein besonderes Gas, welches er Chlorsalpetersäure nannte, das Gold aufgelöst wird.

Davy erhielt das Gas, indem er geschmolzenes und gepulvertes Chlornatrium mit Salpetersäure behandelte und es in Flaschen sammelte, wie wenn er trocknes Chlorgas erhalten wollte.

Nach ihm besteht das Gas aus gleichen Volumen von Stickoxyd und Chlor, ohne Condensation, und sein specifisches Gewicht ist 1,759. Das Verfahren, wodurch er es erhielt und die ihm zugeschriebene Zusammensetzung zeigen, dafs man es nur mit Chlor gemischt erhalten kann, denn :

$$4\ NO_6\ H + 3\ Cl\ Na = 3\ NO_6\ Na + NO_2, Cl_2 + Cl.$$

Da die Gegenwart von Chlor in dem von Ed. Davy erhaltenen Gas nicht erlaubte, seine Eigenschaften zu studiren, so hielt ich es nicht für uninteressant, neue Untersuchungen darüber anzustellen, deren Resultat ich hiermit veröffentliche.

Darstellung des wirksamen Bestandtheils des Königswassers.

Wenn man drei Gewichtstheile Salpetersäure, wie sie im Handel vorkommt, vom specifischen Gewicht 1,314 und fünf Gewichtstheile Salzsäure von 1,156 specifischem Gewicht mischt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche roth wird nach einer Zeit, die von der Temperatur und vielleicht von der Intensität des Lichts abhängt. Erwärmt man die Mischung, so röthet sie sich bei 86° und stöfst einen Dampf von der nämlichen Farbe aus. Nach und nach steigt die Temperatur bis 109°,8 und bleibt dann während der ganzen Operation constant.

Fängt man das Destillationsproduct in einem hinlänglich er-

kalteten Gefäfs auf, so erhält man eine roth gefärbte Flüssigkeit; stellt man aber nur ein Glasgefäfs so unter den Hals der Retorte, dafs die rothen Dämpfe in die Luft gehen, so fällt eine klare Flüssigkeit in Tropfen in das Gefäfs hinein.

Dieser Versuch zeigt klar, dafs bei der Destillation verschiedene Producte erhalten werden, ein sehr flüchtiger rother Dampf und eine farblose Flüssigkeit. Man sieht aufserdem, dafs die Temperatur von 109°,8, welche merklich constant während der Destillation von mehreren Litern des gewöhnlichen Königswassers sich zeigte, keinen Siedepunkt, sondern einen festen Punkt der Zersetzung bezeichnet.

Verfolgt man die Destillation mit Aufmerksamkeit, so bemerkt man, dafs vor dem Kochen sich das rothe Product allein bildet, während dasselbe gegen das Ende sich immer mehr vermindert. Läfst man das Product der langsamen Destillation des Königswassers durch eine Uförmige, in Eis tauchende Röhre streichen, so schlägt sich die farblose Flüssigkeit nebst einer geringen Menge des gefärbten Products nieder, während der rothe Dampf in sehr reinem Zustande entweicht. Durch eine zweite solche Röhre, die in entgegengesetzter Richtung aufgestellt ist, kann man ihn, auf ähnliche Weise wie das trockene Chlor, sammeln. Auch kann man ihn durch ausgezogene Röhren in Glasgefäfse leiten, die in eine Mischung von Kochsalz und Schnee tauchen. In diesem Falle erhält man eine rothe Flüssigkeit, die bei sehr niederer Temperatur siedet, und welche man nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren kann.

Um Weitläufigkeiten zu vermeiden, werde ich dieses Product *Chlorsalpetersäure* nennen.

Analyse der Chlorsalpetersäure.

Die zur Darstellung der Chlorsalpetersäure angewandten Materien zeigen, dafs dieser Körper nur Stickstoff, Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten kann. Die folgenden Versuche

bestimmen die Menge der drei ersten Körper. Keine Reaction der Chlorsalpetersäure zeigt, dafs sie Wasserstoff enthält, und die Vergleichung des specifischen Gewichts ihres Dampfes mit den folgenden analytischen Angaben führt zu dem nämlichen Resultat.

Nachdem die Hauptreactionen des Dampfes der Chlorsalpetersäure erforscht waren, schien es möglich, die Analyse auf die Art zu machen, dafs man ihn durch eine Glasröhre streichen liefs, angefüllt mit Kupferspähnen, die zuerst durch Glühen oxydirt und hierauf wieder durch Wasserstoff reducirt worden waren; Chlor und Sauerstoff vereinigen sich mit dem Kupfer, während der Stickstoff in Freiheit gesetzt wird und dem Volum nach gemessen werden kann. Auf der andern Seite gab die Gewichtsvermehrung der Röhre mit dem Kupfer die Summe der Mengen von Sauerstoff und Chlor, welche sich mit dem Kupfer vereinigt hatten.

Durch Auflösen des Kupfers in der Glasröhre in Salpetersäure wurde es möglich, die Menge des Chlors zu bestimmen, welche von der Summe der Menge von Chlor und Sauerstoff abgezogen, den Gehalt an letzterem bestimmte. Dieser letzte Theil des Versuchs konnte nicht ausgeführt werden, da die Producte in der Glasröhre so fest an die Wände anhängen, dafs es nicht möglich war, sie ganz aufzulösen.

Bevor man den Dampf der Chlorsalpetersäure in die Glasröhre treten liefs, wurde ein Strom von Kohlensäure durchgeleitet, um die Luft zu entfernen. Der erhaltene Stickstoff wurde durch Kali von der Kohlensäure befreit.

Die Röhre mit Kupfer nahm durch den Versuch zu um 2,246 Grm.

Barometerstand	0,7412 M.M.
Temperatur	7°,8.
Volumen des Stickstoffs mit Feuchtigkeit gesättigt	0,275 Liter.
Daher Gewicht des trocknen Stickstoffs	0,3258 Grm.

In 100 Theilen der Chlorsalpetersäure ist daher 12,6 Stickstoff enthalten.

Da das Gewicht des Stickstoffs 0,3258 ist auf 2,246 Sauerstoff und Chlor, so erhält man als Aequivalentenzahl für diese beiden 1206 auf 1 Aeq. Stickstoff.

Nimmt man 2 Aeq. Chlor und 3 Aeq. Sauerstoff an, so erhält man 1185, was von der gefundenen Zahl etwas abweicht, aber doch so, dafs sich hierfür kein besserer Werth finden läfst. Aufserdem stimmt es vollkommen mit Versuchen einer andern Art.

Trotz aller möglichen Sorgfalt enthielt das Stickstoffgas immer geringe Mengen Stickoxyd, ja selbst bei Anwendung von Röhren von mehr als 80 Centimeter Länge.

Bestimmung des Chlors.

Ein zugeschmolzenes Glaskügelchen mit Chlorsalpetersäure wurde in ein mit einem Stopfen verschliefsbares Glasgefäfs mit Wasser gebracht und so lange geschüttelt, bis die Kugel zerbrach und ihr Inhalt sich im Wasser auflöste.

Man fügte hierauf unter den gehörigen Vorsichtsmafsregeln eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, von bekanntem Gehalt, hinzu, bis die Flüssigkeit keine Spur von Chlor mehr anzeigte.

Gewicht der Chlorsalpetersäure . . 0,695 Grm.
Verbrauchte Silberlösung . . . . 17,75 C.C.
Gehalt an Silber in 1 C.C. der Lösung 0,077925 Grm.

Man erhält daher $17{,}75 \times 0{,}077925 = 1{,}383$ Grm. Silber, entsprechend 0,452 Grm. Chlor in 0,695 Grm. Substanz oder 65,0 pC.

Stellt man denselben Versuch mit der Chlorsalpetersäure an, die zuerst überging, so erhält man in Folge eines Gehaltes an Salzsäure mehr Chlor.

Wendet man statt des früher angegebenen Verhältnisses

gleiche Volume von Salzsäure und Salpetersäure an, so enthält die Chlorsalpetersäure längere Zeit einen Ueberschufs an Chlor. Mischt man dagegen 2 Vol. Salpetersäure auf 1 Vol. Salzsäure, so enthält die Chlorsalpetersäure weniger Chlor, als sie enthalten sollte; wahrscheinlich ist sie dann mit einem Zersetzungsproduct der Salpetersäure gemengt.

Ich habe gezeigt, dafs die Chlorsalpetersäure 12,6 pC. Stickstoff und 65,0 pC. Chlor enthält. Da die bekannte Zusammensetzung der Körper, aus denen sie entsteht, und ihre Reactionen einen Gehalt an Wasserstoff nicht zulassen, so findet man die Menge des Sauerstoffs in 100 Theilen = 22,4, oder ihre Zusammensetzung ist :

Stickstoff	12,6
Chlor	65,0
Sauerstoff	22,4.

Mit dieser procentischen Zusammensetzung stimmt am besten die schon früher gefundene Formel $N O_3 Cl_2$, welche für 100 Theile verlangt :

Stickstoff	12,9
Chlor	65,1
Sauerstoff	22,0.

Die Chlorstickstoffsäure hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie die wasserfreie Salpetersäure, nur sind darin 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Chlor vertreten :

$$NO_5 = NO_3 O_2, NO_3 Cl_2.$$

Ich habe daher dieser Säure der Analogie der Zusammensetzung wegen, den Namen Chlorsalpetersäure gegeben, obgleich sie die Basen durchaus nicht sättigt und in dieser Hinsicht keine wahre Säure ist.

Physikalische Eigenschaften desselben.

Bei hinlänglich niederer Temperatur ist die Chlorsalpetersäure eine rothe Flüssigkeit, über welcher Dämpfe von derselben

Farbe sich zeigen; ihr Siedepunkt ist 7°,2, wefshalb sie bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig ist. In Gasform ist sie roth und besitzt einen erstickenden Geruch, der dem des Chlors wohl ähnlich ist, aber doch auch wieder abweicht.

Das specifische Gewicht der Säure fand ich zu 1,3677, die scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten

zwischen 0 und 6° zu 0,002009
„ 6°,4 und 18°,4 zu 0,003565,

so dafs, ähnlich wie bei der Kohlensäure, bei Temperaturen über dem Siedepunkt der Ausdehnungscoëfficient rasch zunimmt.

Das specifische Gewicht des Dampfes fand ich in zwei Versuchen = 2,49 und 2,45; theoretisch berechnet es sich auf folgende Weise :

2 Vol.	Stickstoff	1,944
3 „	Sauerstoff	3,317
4 „	Chlor	9,686
		14,947

$\frac{14,947}{6} = 2,49$, was mit den Versuchen übereinstimmt. Es haben sich daher 9 Volumina zu 6 verdichtet und ein Volumen des Dampfes enthält :

½ Vol.	Stickstoff	} 1 Vol. Chlorsalpetersäure.
½ „	Sauerstoff	
⅔ „	Chlor	

Chemische Reactionen des Gases der Chlorsalpetersäure.

Das Gas scheint ohne Wirkung auf den Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zu seyn; er kann selbst darin geschmolzen werden, ohne sichtbare Reaction.

Arsenik und Antimon, als Pulver in das Gas geworfen, brennen lebhaft.

Kalium wird bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam an-

gegriffen, erwärmt man es aber, so verbrennt es unter Verbreitung von starkem Licht und grofser Wärme.

Gold wird von ihm angegriffen.

Ein Kupferblättchen bis zur dunklen Rothglühhitze erwärmt, verbrennt lebhaft.

Quecksilber wird davon angegriffen; die Hälfte des Gases verschwindet, das Uebrigbleibende ist Stickoxydgas, was vollständig von schwefelsaurer Eisenoxydullösung absorbirt wird.

Leitet man einen Strom von gasförmiger Chlorsalpetersäure in concentrirtes Schwefelsäurehydrat, so entwickelt sich ein Gemisch von Chlor und Chlorwasserstoff in etwa gleichen Volumen. Die Schwefelsäure wird gelb, trübt sich nach einiger Zeit und erhält ein specifisches Gewicht von 1,9076. Mehrere Basen wurden damit gesättigt, aber die Salze nicht weiter untersucht.

Trocknes Lackmuspapier wird von dem Dampf der Chlorsalpetersäure nicht geröthet, aber bis zum andern Tag entfärbt; feuchtes dagegen wird sogleich geröthet. Bei 0° löst das Wasser 0,3938mal sein Gewicht, oder 121mal sein Volum Chlorsalpetersäure. Die Flüssigkeit ist roth, verbreitet den Geruch nach Chlorsalpetersäure und hat 1,1611 specifisches Gewicht. In zugeschmolzenen Glasröhren hält sie sich ohne Farbenveränderung mehrere Monate lang, selbst im Sonnenlicht, während in den besten verschlossenen Flaschen sie selbst im Dunkeln sich bald entfärbt. Die Chlorsalpetersäure sättigt die Basen nicht, läfst man ihren Dampf durch eine Lösung von Kali streichen, so erhält man beim Abdampfen Krystalle von Chlorkalium und salpetersaurem Kali. Diese Zersetzung wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$NO_5\ Cl_2 + 3\ KO = NO_5, KO + 2\ KCl.$$

Alle Versuche, die Chlorsalpetersäure durch Mischungen von Chlor und Stickoxydgas darzustellen, mifslangen.

Ueber zwei neue Reihen von Sauerstoffdoppelsalzen mit Goldoxydul;

von *C. Himly.*

Obgleich nach Mitscherlich's Angabe sich metallisches Gold in Selensäure auflösen soll, so ist doch die Existenz eines sich dabei bildenden selenigsauren Salzes noch sehr problematisch, wenigstens durchaus nicht nachgewiesen. Ebenso ist die Existenz eines knallsauren Goldoxydes zweifelhaft, und möchte jene explosive Verbindung wohl eine andere Betrachtungsweise zulassen.

Wir kennen demnach noch kein eigentliches Sauerstoffsalz des Goldes. Es wird daher nicht uninteressant seyn, zwei neue Reihen von Goldsalzen u. z. v. Oxydulverbindungen kennen zu lernen, welche bis jetzt freilich nicht isolirt, aber in ganz bestimmt charakterisirten Doppelsalzen auftreten. Die beiden diese Doppelsalze bildenden Säuren, sind gerade solche, von denen man es nach ihrem übrigen chemischen Verhalten am wenigsten hätte erwarten sollen : nämlich die monothionige und dithionige Säure. Das Verhalten der dithionigen Säure gegen Metalloxyde in den Verhältnissen, wo Doppelsalze entstehen, hat überhaupt sehr viel Eigenthümliches, was vielleicht in Beziehung auf unsere Vorstellungsweise über die Constitution der Salze von gröfserem und allgemeinerem Interesse werden dürfte.

Die Formel des dithionigsauren Doppelsalzes ist :

$$Au_2\ O,\ S_2\ O_2 + 3\ Na\ O,\ S_2\ O_2 + 5\ aq.$$

und es ist in demselben die Sauerstoffmenge des Wassers + Natrons gleich der der Säure. Die Sauerstoffmengé des Goldoxyduls und Natrons $^1/_2$ der der Säure.

Um noch von dem monothionigsaurem Doppelsalze ein Beispiel anzuführen, so ist das Natronsalz ähnlich zusammengesetzt, und in Auflösung vollkommen farblos; durch Alkohol niedergeschlagen, beim auffallenden Lichte gelb wie Knallgold, beim durchfallendem roth wie Goldpurpur. Giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von der Farbe des chromsauren Bleies, und mit Bleisalzen, eine rothe, vollkommen unlösliche Verbindung.

Ich habe bereits eine gröfsere Anzahl von Verbindungen dieser Art dargestellt und untersucht, jedoch bin ich in diesem Augenblicke vielfältiger Geschäfte wegen verhindert, die Arbeit ganz zu vollenden; was jedoch demnächst geschehen wird. Ich glaubte nur bei den vorhandenen Umständen mir schuldig zu seyn die Priorität für die Entdeckung der Salze zu sichern, über welche ich bereits bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung in Bremen mehreres mitgetheilt habe und obgleich auch in den gedruckten amtlichen Nachrichten dieses enthalten ist, so hat doch vor Kurzem Dr. Elsner, in dem Dingler. polytech. Journal die Entdeckung eines monothionigsauren Natrongoldoxyduls sich zugeschrieben, während er dasselbe zugleich ganz unrichtig beschreibt.

Ueber den Gehalt von Schwefelarsenik im Schellak;

von *W. Büchner* in Darmstadt.

Der Schellak, Lacca in Tabulis, ist ein seit einigen Jahren in der Technik wichtig gewordenes Hartharz, dessen Eigenthümlichkeiten ich seit Jahren zu beobachten Gelegenheit hatte, indem

dasselbe in unserer Fabrik von Büchner und Wilkens zu gebleichtem Schellak und Weingeistfirnissen in Massen verarbeitet wird.

Im Handel kommt unter dem Namen Körnerlak, Lacca in granis, eine Waare vor, welcher der Schellak seinen Ursprung verdankt. Durch den Stich der Coccus lacca, eines Insectes, in die jungen Zweige verschiedener Pflanzen, namentlich auf Aleurites laccifera Wild., Croton aromaticus, Butea frondosa, Ficus religiosa, Zizyphus Jujuba, Pflanzen, welche in Ostindien vorkommen, dringt ein Saft aus. Während sich nun die weiblichen Insecten auf dieser wunden Stelle ansaugen und befeuchtet werden, überzieht dieser austretende Saft allmälig das Thierchen und bildet über demselben eine Zelle, aus welcher nach einiger Zeit wieder die jungen Maden auskriechen, wogegen der todte Körper der Mütter eingeschlossen bleibt. Während dem Ueberziehen mit Saft theilt sich demselben aus dem Insect eine rothe Farbensubstanz, ähnlich der Cochenille, mit, die durch die Eingeborenen durch Kochen mit Wasser und Niederschlagen mit Alaun oder einem thonhaltigen Präparat öfter gewonnen wird und im Handel unter dem Namen Lac Dye bekannt ist.

Läfst man diesen Baumsaft, wie er auf den Aesten sitzt, trocknen und bringt ihn mit den dünnen Aestchen in Handel, so heifst er *Lacca in Ramulis*. Entfernt man ihn aber von den Aestchen, so heifst er *Lacca in Granis*. Er stellt so kleine, eckige, rothe, im Innern hohle Stückchen vor, die über Feuer schmelzen.

Wird dieser Baumsaft aber vor dem Trocknen eingesammelt, also zu einer Zeit, wo das Harz noch Feuchtigkeit enthält und geschmolzen, geseiht, ausgegossen und ausgezogen, so erhält man den Schellak, Tafelschellak, Blätterschellak, *Lacca in tabulis*.

Dieser Schellak zerfällt seiner *Farbe* nach in Orange, Blond, Braun, Leberfarbig, Rothbraun und schwarzen Schellak. Der

Unterschied der Farbe hängt ab von den Pflanzen, dem Ort der Gewinnung, ob Lac Dy zuvor gewonnen wurde, oder nicht, so wie von dem Gelingen des Ausschmelzens.

Der Schellak zerfällt seiner *Form* nach in Blätter-, blätterbaren Block- und Totalblockschellak, wie auch in sog. kräftige Stücke.

Nachdem der Schellak nämlich gegossen ist, wird er ausgezogen. Die Beweise hierfür findet man in den sog. kräftigen Stücken. Es entstehen diese aus dickeren Blättern und den Endstücken, in welchen man sehr häufig das Zellgewebe der Fingerhaut abgedruckt findet mit den deutlichsten Spuren, dafs diefs ein Punkt war, von wo aus ein zäher Körper ausgezogen wurde.

Die guten dünnen Stücke geben alsdann *Blätterschellak*, die Bruchstücke, Endstücke und dickeren Stücke den *kräftigen Schellak*.

Werden nun die dünnen Blätter zu frühe aufeinander geworfen, so kleben diese Blättchen lose oder fest an, je nach der Temperatur. Sehr häufig werden die Kisten mit solchem Schellak, aber auch als Ballast, in die unteren Theile der Schiffe geladen, die für den Zuckertransport bestimmt sind. Der Zucker selbst wird aber meist noch warm geladen, so dafs die Zuckerschiffe oft eine unerträgliche Hitze annehmen. In solchen Fällen klebt der Schellak, der damit verladen, auch aufeinander und bildet nun, je nach der Hitze, einen blätterbaren Blockschellak, oder totalen Blockschellak. Feinere Sorten werden besser verwahrt und findet man Totalblock meist nur bei geringen Sorten.

Ein blätterbarer Block zeigt genau die einzelnen Lagen der Blättchen, die mit dem Messer leicht zu trennen sind Ein Totalblock zeigt gleichfalls ganz genau die einzelnen Lagen, ist aber nicht mehr theilbar. Ein Totalblock zerfällt aber noch einmal in Blattblock, wo die ganzen Stücke aus grofsen zusammen-

hängenden Blättern bestehen und aus Krümmelblock, zu welchem offenbar die krümmlichen Theile verwendet wurden und wo nun krümmliche Stäckchen, höchstens Zoll grofs, aufeinander liegen.

In ihrer chemischen Zusammensetzung sind alle Sorten verschieden, doch nur in unwesentlichen Punkten. Der Farbstoff ist, je nach der Sorte, mehr oder minder vorhanden; ebenso der Gehalt an Pflanzenkleber. Die geringeren Sorten enthalten namentlich mehr Kleber, als die besseren. Orangschellak hat den wenigsten Farbstoff, Körnerlak dagegen den meisten.

An erdigen Bestandtheilen, thierischen Ueberresten und Holztheilchen, ist der Körnerlak der reichhaltigste, während die Schellaksorten darin nicht wesentlich von einander abweichen.

Es liegen verschiedene Analysen vor, wovon ich eine mittheilen will.

John fand in 100 Thl. Blocklak (wahrscheinlich Körnerlak):

66,7 Harz,
1,7 Wachs,
16,7 Lakstoff,
2,5 bittere balsamische Materie,
3,9 Farbstoff,
0,4 dunkelgelbes Extract,
2,1 Insectenreste und
6,0 Salze, Erden und Verluste.

Die Angabe von Lakstoff ist unrichtig. John hat sich irre führen lassen und betrachtet ein Gemenge von Wachs mit Harz als Lakstoff. Sämmtliches Harz ist in Alkohol löslich, das Wachs dagegen nur in warmem Alkohol und fällt bei dem Erkalten wieder heraus, mit dem Harz eine Emulsion bildend.

In diesen Analysen wird auch des Gehaltes von Wachs erwähnt. Doch hegten Einige, namentlich Berzelius, Zweifel, ob es wirklich Wachs sey.

In oben angeführter Fabrik erhielten wir dasselbe in solchen Massen, dafs aller Zweifel schwinden mufs. Der Gehalt im Schellak beträgt 3 pC. und hatten wir zu Zeiten einige Centner davon auf Lager. Es verhält sich dem japanischen Pflanzenwachs ziemlich analog; es ist hart, spröde, weifsgelb, eigenthümlich riechend, kaum zu bleichen und nimmt eine herrliche Politur an.

Die in den Analysen als *„erdige Theile"* bezeichneten Rückstände bestehen dem äufseren Ansehen nach aus Holztheilchen, Insectenresten, Quarzkörnern und den verschiedensten Sandkörnern aller möglichen Gesteine, kurz die Bestandtheile eines jeden Flugsandes. Das Bemerkenswertheste darin sind aber eine Masse gelber Körnchen von den kleinsten Stückchen bis zu der Gröfse einer Linse, von denen ich noch einige aufbewahre. Anfangs betrachtete ich dieselben als Schwefel, bei der Untersuchung gaben sie sich aber als Schwefelarsenik zu erkennen. Ein Aufsaugen der Pflanze aus der Erde konnte einen linsengrofsen Körper in den Schellak nicht gebracht haben. Es mufste eine mechanische Zuführung statt gehabt haben.

Der Gehalt des Schellaks an Schwefelarsenik ist wechselnd, aber genau abhängig von den Sandrückständen, auch findet er sich in jeder Sorte, in rothem, braunem, oder Orangschellak. Er beträgt ungefähr $\frac{1}{8}$ der Sandrückstände.

Dafs mir dieser Schwefelarsenikgehalt sehr sonderbar erschien, ist natürlich und bildeten sich über dieses Vorkommen Anfangs verschiedene Ansichten bei mir aus. Namentlich vermuthete ich ein absichtliches Einmengen in den schmelzenden Schellak, entweder zum Zweck der Gewichtsvermehrung, oder auch als Erfordernifs der Bearbeitung und Darstellung des Blätterschellaks.

Es gab jedoch ein einfaches Prüfungsmittel dieser Ansicht und zwar in der Untersuchung des *Körnerlaks*, der ja im unverarbeiteten Zustande zu uns kommt, d. h. wie er in der Natur gewonnen wird.

Aber auch in diesem Körnerlak zeigten sich dieselben Bestandtheile, mit dem Unterschied, dafs die Insectenreste, Holztheile und gröberen Sandtheile in ungleich gröfserem Mafse vorhanden waren und mithin ein gröfserer Gehalt von Schwefelarsenik im Körnerlak sich befindet, als im Schellak. Hiermit verschwindet jede Ansicht einer absichtlichen Einmengung von Sand und Schwefelarsenik.

Es ist bekannt, dafs der Schellak durch Ausschmelzen des Körnerlaks, Aufgiefsen auf Blätter und späteres Ausziehen des noch warmen Harzes erhalten wird. Versucht man eine gleiche Operation mit dem im Handel befindlichen Körnerlak, so findet man, dafs eine solche Operation nicht möglich ist. Der Schmelzpunkt des Harzes liegt zu nahe bei dem Zersetzungspunkte. Die fremdartigen Theile sind selbst nicht mehr zu trennen, weil das Harz nun zu dickflüssig ist. Daraus geht deutlich hervor, dafs der Körnerlak bei seinem Ausschmelzen in Ostindien sich in einem anderen Zustande befinden mufs, als bei uns.

Zur Zeit des Ausfliefsens aus dem verwundeten Baume mufs dieses Harz gleichfalls leichter flüssig seyn, als es bei uns ist. Beobachten wir bei uns Harzausflüsse aus Bäumen, so findet man, dafs diesselben mit der Zeit an der Luft austrocknen und erhärten, dazu aber längere Zeit bedürfen. Die erste Leichtflüssigkeit verdanken sie aber allein einem Wassergehalt, welches mit dem Harz gewissermafsen eine Emulsion bildet. Ein gleiches Verhalten zeigt der ausfliefsende Körnerlak und ist gewifs längere Zeit auf seiner Oberfläche schmierig und klebrig. Und fast kein Harz mag in seinem frischen Zustande so viel Wasser binden können, als grade das Hartharz des Schellaks.

Die Erfahrung lehrte mich, dafs Schellak in 120 Theilen 20 Theile Wasser zu *binden* fähig ist; und doch ist er dann noch hart und nur durch Wärme zu erweichen.

Ich glaube keinem Einwand zu begegnen, wenn ich behaupte, dafs der Körnerlak *zum Behufe der Schellakfabrikation* noch

als eine schmierige Masse eingesammelt wird, und dafs man nur den zum *Körnerlak* bestimmten Saft an den Bäumen austrocknen läfst.

Nimmt man gebleichten Schellak im frischen, wasserhaltigen Zustand, so läfst sich derselbe schmelzen, giefsen und in Blätter formen und ist nach völligem Austrocknen der Blätter schmelzbar wie gewöhnlicher Schellak. Trocknet man aber gebleichten Schellak *völlig* aus, dann ist er noch schmelzbar, aber an ein Formen, Giefsen etc nicht zu denken. Wie lange dieser klebrige Saft der Einwirkung der Luft, der Feuchtigkeit, dem Wind etc. ausgesetzt ist, bevor er gesammelt wird, ist mir nicht bekannt. Da derselbe aber die Brut für die nachfolgenden Jahre enthält, die von dem Wegnehmen die Zellen schon verlassen haben mufs, so dürfte diese Zeit wohl nicht sehr kurz seyn. Ist es aber dann nicht natürlich, dafs sich eine Masse Flugsand etc. an dieses klebrige Harz anhängt? — Sehen wir diefs nicht täglich an dem sog. Kirschengummi etc.?

Ich nehme keinen Anstand, das Vorfinden von Flugsand auf diese Weise im Schellak zu erklären. Ich nehme aber auch keinen Anstand zu behaupten, dafs in dem Flugsand der dortigen Gegend *Schwefelarsenik* enthalten ist.

Der Schellak wird gewonnen in Siam, Laos, Assam, Pegu, Sumatra, Bengalen. Es sind diese Gegenden als die ungesundesten bekannt und namentlich für den Fremdling häufig todtbringend. Sobald aber die herrschenden Winde wehen, dann wagt gewifs kein Fremder diesen Punkten sich zu nähern. Warum aber nur die Fremden hauptsächlich von Krankheiten befallen werden, ist schon oft beantwortet worden: Sie sind an das Klima nicht gewöhnt!

In anderen Gegenden ist es eben so warm, aber *diese Gefährlichkeit* besitzt keine andere Gegend. Selbst die Eingeborenen werden bei herrschenden Winden krank. Sie sind an das Gift bis zu gewissen Graden gewöhnt und dagegen

unempfindlich. Kommt es zu stark, dann unterliegen sie gleichfalls.

Diese Krankheit nennt man das *gelbe Fieber*. Es hat seinen Sitz im Unterleib, begleitet vom schwarzen Erbrechen und genau einer Arsenikvergiftung gleichend. Bald ändert es seinen Charakter. Anfangs nicht ansteckend, wüthet es zuletzt nur durch Ansteckung. Es verläfst seinen Wohnsitz und drang selbst bis nach Spanien. Der Arzt weifs, dieses Fieber ist ansteckend. Je weiter nach dem Norden die Krankheit reichte, um so schwächer trat sie auf.

Aber wo liegt die Ursache dieser Zweideutigkeit der Krankheit?

Wir wollen einmal annehmen, die Winde führen Schwefelarsenik mit sich nebst Flugsand. Der Einwanderer wie der Eingeborene athmen diese Luft ein, die durch electrische Erscheinungen sowohl Arsenikwasserstoffgas enthalten kann, wie sie mechanisch Schwefelarsenik an luftbewegten Punkten enthält. Ist die Dosis schwach, so leidet der Eingeborene nicht, da er daran gewöhnt ist. Der Fremdling empfindet die giftige Wirkung aber schneller. Er stirbt. Ist die Temperatur hoch, so wird diese Krankheit entzündlich, die inneren Theile des noch kämpfenden Menschen gehen in Fäulnifs über; seine Ausdünstungen, seine Excremente hauchen dem sich Nahenden Stoffe entgegen, die die Ansteckung bedingen. *Diese Ansteckungen* sind nun keine Vergiftungen mehr, aber theilen sich weiter mit und so bildet sich die verheerende Abtheilung des gelben Fiebers.

Endet die Vergiftung mit schnellem Tod, nimmt sie keinen entzündlichen Charakter an, dann findet man keine Ansteckung. Diese Art ist einheimisch, kehrt jedes Jahr wieder, befällt fast jeden Fremdling.

Jene entwickelt sich nur, wenn alle Verhältnisse ihre Bildung gestatten. Kälte vernichtet sie, wenn auch nur langsam.

Ist dieser Beweis nicht hinreichend, dafs wenigstens Untersuchungen möchten angestellt werden? — Und bestätigt sich dieses Vorkommen in dem dortigen Flugsand, — möchte nicht auf ähnliche Weise Manches zu ergründen seyn, das bisher unerklärbar schien? Erscheint nicht auch die Cholera bald ansteckend und bald nicht; und tritt die Pest nicht ebenso auf? Man sagt es liegt in der Luft; dann untersucht die Luft. Sind es feste Körper, die die *erste* Krankheit erzeugen, dann sind dieselben auf diese Art zu finden, wie die Natur es vorgezeichnet hat.

Ueber die Producte der Oxydation des ätherischen Fenchelöls durch Chromsäure;

von *C. W. Hempel.*

Persoz*) führt an, dafs er bei Behandlung der flüchtigen Oele von Anis, Sternanis und Fenchel mit einer Mischung, bestehend aus : 6 Theil Oel, 50 Thl. doppelt chromsauren Kali, 110 Thl. Schwefelsäure und 400 Thl. Wasser, Essigsäure und zwei neue Säuren, von denen er die eine Umbellin- und die andere Badiansäure nennt, erhalten habe.

Auf Veranlassung des Herrn Professors v. Liebig habe ich diese Arbeit wiederholt, damit entweder die Eigenthümlichkeit der angegebenen Säuren dargethan, oder die Identität derselben mit schon bekannten nachgewiesen werde.

*) Journal für practische Chemie Bd. XXV. S. 55.

Ich nahm zu obiger Mischung 30 Grm. Fenchelöl. Die Einwirkung war äufserst heftig und bald vorüber. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit durchgeseiht, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und mit einer Lösung von kohlensaurem Kali in einer Retorte gekocht. In der Vorlage sammelte sich unverändertes Oel und Essigsäure; der Geruch des Destillats deutete auch noch auf Camphor hin. Die Flüssigkeit in der Retorte wurde darauf von dem ungelöst Gebliebenen durch Filtration getrennt, durch Salpetersäure gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung mit Kohle entfärbt und heifs filtrirt, wo sich alsdann beim Erkalten die Säure in farblosen Nadeln absetzte.

Der auf dem Filter gebliebene Rückstand gab beim Erhitzen in einer Retorte ein Sublimat von Camphor; die erhaltene Quantität reichte aber nicht hin zur Analyse.

Die mit etwas Aether behandelte Säure gab bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,369 Grm. gaben 0,843 Grm. Kohlensäure und 0,176 Grm. Wasser.

II. 0,303 Grm. gaben 0,6985 Grm. Kohlensäure und 0,1465 Grm. Wasser.

III. 0,320 Grm. gaben 0,739 Grm. Kohlensäure und 0,156 Grm. Wasser.

IV. 0,465 Grm. gaben 1,077 Grm. Kohlensäure und 0,2255 Grm. Wasser.

Zu I. wurde Kupferoxyd, zu den andern chromsaures Bleioxyd genommen.

Diefs macht in 100 Theilen :

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	1200	63,15	62,31	62,87	62,98	63,16
H_8	100	5,26	5,29	5,37	5,41	5,38
O_6	600	31,59	32,40	31,76	31,61	31,46
	1900	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Formel der krystallisirten Säure C_{16} H_7 O_8 + aq.

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde das Silbersalz genommen. Es war dargestellt durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd. Das erhaltene Salz bestand aus weifsen, glänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen.

I. 0,630 Grm. Silbersalz gaben 0,262 Grm. Silber. Hieraus berechnet sich das Atomgewicht des Salzes = 3246, der wasserfreien Säure = 1796, also für die krystallisirte 1908,5.

II. 0,7065 Grm. gaben 0,2940 Grm. Silber. Atomgewicht der wasserhaltigen Säure = 1906,5.

0,395 Grm. Silbersalz gaben 0,532 Grm. Kohlensäure und 0,945 Grm. Wasser.

Hieraus leitet sich die Formel ab :

		Berechnet	Gefunden
C_{16}	1200,0	37,06	36,74
H_7	87,5	2,69	2,81
Ag_1	1350,0	41,67	41,59
O_8	600,	18,58	18,86
	3237,5	100,00	100,00.

Aus Obigem geht nun die Identität der Umbellinsäure, sowohl mit der von Laurent entdeckten Dragonsäure, nach der Formel, welche Gerhardt *) dafür gegeben, als auch ihre Identität mit der von Cahours **) entdeckten Anissäure hervor.

In Betreff der Existenz der Badiansäure vermag ich nichts Bestimmtes zu sagen. Was ich gefunden habe, besteht in Folgendem : Es ist für das Resultat der Analyse gleichgültig, ob die aus dem Fenchelöl erhaltene Säure mit Aether behandelt

*) Annales de Chimie et de Physique. 3. sér. T. VII. pag. 293.

**) Journal für pract. Chemie. Bd. 36. S. 426.

worden ist, oder nicht. Die durch Verdunstung des Aethers erhaltene, sogenannte Badiansäure besitzt, soviel ich bemerkt habe, keine wesentlich verschiedene Eigenschaften im Vergleich mit der Umbellinsäure. Persoz giebt zwar an, dafs die Umbellinsäure in Aether schwer löslich, die Badiansäure dagegen darin leicht löslich sey; jedoch habe ich die Schwerlöslichkeit der ersteren nicht wahrgenommen. Ueberdiefs ist die Krystallform beider Säuren dieselbe, nur die Gruppirung der aus Aether krystallisirten Säure ist eine andere, was wohl vom Lösungsmittel herkommt. Ich vermuthe daher, dafs die Badiansäure keine eigenthümliche Säure ist.

Beiträge zur Kenntnifs des Cholesterins; von *L. Schwendler* und *E. Meissner* *)

1. *Cholesterin mit Krystallwasser.* — Mehrere Chemiker geben an, dafs das aus Alkohol krystallisirte Cholesterin in der Wärme, ohne sein Ansehen zu verändern, gegen 5 pC. Wasser verliere. Es scheint diefs nur hygroscopisches Wasser oder Alkohol gewesen zu seyn, wie auch unsere Versuche bestätigen. Es ist uns indessen gelungen, eine Verbindung von Cholesterin mit einer bestimmten Proportion Wasser in wohl ausgebildeten Krystallen hervorzubringen. Man erhält sie, wenn man eine gesättigte Lösung von Cholesterin in Aether mit etwa dem halben Volum Alkohol vermischt und zur freiwilligen Verdunstung hinstellt. Das Cholesterin setzt sich dann in grofsen, wohl ausgebildeten, aber sehr dünnen, tafelförmigen Krystallen

*) Diese Untersuchung ist auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung ausgeführt worden. W.

ab. An der Luft behalten sie ihre Durchsichtigkeit, aber beim Erwärmen werden sie undurchsichtig, milchweifs und perlmutterglänzend, unter Verlust von Wasser. Bei vier Versuchen verloren 100 Thl. Cholesterin, nachdem sie über Chlorcalcium getrocknet worden waren, beim vorsichtigen Erhitzen bis zum Schmelzen 2,87 — 2,77 — 2,79 — 2,897 pC. Wasser. Im Mittel beträgt diefs 2,83 pC. oder $\frac{2}{1}$ Atome auf 1 Atom Cholesterin nach der Formel, die wir weiter unten angeben werden. Der theoretische berechnete Wassergehalt müfste hiernach 2,90 betragen. Die kleine Differenz schreiben wir dem Umstande zu, dafs das wasserhaltige Cholesterin über trocknenden Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur anfängt Wasser zu verlieren, wie die an einzelnen Stellen auf den Krystallen entstehenden weifsen Flecken deutlich zeigen. Ja wir haben uns überzeugt, dafs Cholesterin, einige Wochen lang über Chlorcalcium stehen gelassen, seinen ganzen Wassergehalt verliert.

Das wasserhaltige Cholesterin bildet nicht rhomboëdrische Tafeln, sondern verschiedenartige schiefe Prismen eines klinorhombischen Systems mit mikrodiagonaler Abweichung, welche genau den Glanz und Bruch des krystallisirten Gypses haben. Am häufigsten sind Dyhenoëder, nicht selten 6- und 8seitige Prismen mit einseitiger Zuschärfung durch eine Fläche der Klinodiagonalzone. Oft finden sich abnorme Verlängerungen und Verkürzungen in der Richtung der Hauptachse. Durch Verkürzung in der Richtung der Makrodiagonale zeigen sie einen tafelartigen Typus. Aus einer Alkohollösung von Schwefelammonium schieden sich einmal vierseitige Prismen mit vollzähliger Ausbildung der Flächen der Klinodiagonalzone ab. — Zwillingsbildungen erscheinen mit den Verbindungsflächen B; auch ist nach diesen der Hauptblätterdurchgang, worauf sich vielleicht die zuweilen auf den Flächen B′ und B′B vorkommende Längsstreifung bezieht. Reines, vorsichtig geschmolzenes

Cholesterin erstarrt beim Erkalten stets zu atlasglänzenden, büschel-, baum- und strahlenförmigen Gruppen.

2. *Zusammensetzung des Cholesterins.* — Von dem Cholesterin sind schon mehrere, sehr wohl übereinstimmende Analysen gemacht worden, namentlich von Chevreul, Marchand und Payen.

Diese hatten erhalten (die Analysen nach dem Kohlenstoffatom = 75,12 umgerechnet):

	Chevreul	Marchand	Payen
Kohlenstoff	83,63	83,89	83,63
Wasserstoff	11,88	11,99	11,85
Sauerstoff	4,49	4,12	4,52.

Eine von uns gemachte Analyse, die mit vollkommen reinem, geschmolzenem Cholesterin und mit der gröfsten Sorgfalt ausgeführt wurde, zuletzt mit Anwendung von Sauerstoffgas, gab folgendes Resultat:

0,2906 Cholesterin gaben 0,8965 $\ddot{C}$ und 0,3150 $\dot{H}$, folglich:

	Gefunden	Berechnet nach $C^{28}\,H^{24}\,O$
Kohlenstoff	84,20	84,037
Wasserstoff	12,00	11,967
Sauerstoff	3,80	3,996.

Wir halten es indessen nicht für wahrscheinlich, dafs ein Körper mit solchen Eigenschaften, wie das Cholesterin, eine so einfache Atomzusammensetzung habe. Auch müfste dann das wasserhaltige Cholesterin als eine Verbindung von 3 At. Cholesterin mit 2 At. Wasser betrachtet werden. Wir glauben daher, dafs die Formel $\ddot{C}^{28}\,\dot{H}^{24}\,O$ nur das richtige relative Atomverhältnifs ausdrückt, dafs aber das wahre Atomgewicht des Cholesterins dreimal so grofs ist und durch die Formel $C^{84}\,H^{72}\,O^{3}$ ausgedrückt werden mufs. Das wasserhaltige Cholesterin ist demnach $C^{84}\,H^{72}\,O + 2\,\dot{H}$. Es ist uns nicht ge-

lungen, zur Controlirung dieser Annahme andere Verbindungen hervorzubringen. Die gleich zu beschreibende Zersetzung des Cholesterins durch Chlor steht mit beiden Formeln gleich gut im Einklang.

Wir haben uns durch Versuche überzeugt, dafs das Cholesterin weder Stickstoff, noch Schwefel, noch Phosphor enthält.

3. *Cholesterin und Chlor.* — Getrocknetes, zerriebenes Cholesterin einem Strom von trocknem Chlorgas ausgesetzt, erhitzt sich bis zum Schmelzen und entwickelt Salzsäuregas, indem es sich gelb und später braun färbt. Mäfsigt man den Chlorstrom und kühlt das Cholesterin ab, so sintert es nur schwach zusammen und bleibt weifs. Durch vielfache Versuche und Analysen, die wir unangeführt lassen, überzeugten wir uns, dafs es sehr schwer ist, auf diese Weise die Einwirkung des Chlors, so heftig sie anfangs ist, ganz zu vollenden und ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Dieser Zweck wurde jedoch dadurch erreicht, dafs geschmolzenes und wieder fein gepulvertes Cholesterin in einer dünnen Lage auf dem Boden einer sehr geräumigen Flasche ausgebreitet und zu der Luft in der letztern, unter Abkühlung von aufsen, eine kleine Menge trocknes Chlorgas zugeleitet wurde. Die Flasche wurde dann verschlossen und, unter öfterem Umschütteln, so lange stehen gelassen, bis die Farbe des Chlorgases verschwunden war, worauf neues Gas zugeleitet wurde. Das verschwundene Chlorgas war jedesmal durch Salzsäuregas ersetzt. So wurde mehrere Tage lang fortgefahren und die von neuem fein geriebene Masse zuletzt längere Zeit mit unverdünntem Chlorgas in Berührung gelassen, worauf dieses und das Salzsäuregas durch getrocknete Luft ausgetrieben wurden. Für die Analysen wurde die Substanz längere Zeit über Kalihydrat gestellt.

Das so erhaltene Product ist ein weifses, lockeres Pulver, ohne Geruch und Geschmack. Zwischen den warmen Fingern

klebt es harzähnlich zusammen, bei 60° schmilzt es zu einem gelblichen Liquidum und erstarrt amorph. Bei wenigen Graden darüber entwickelt es eine grofse Menge Salzsäuregas und verwandelt sich in eine braune, poröse, harzähnliche Masse. Von Wasser wird es nicht benetzt und nicht verändert. Kalter Alkohol von 78 pC. löst es nicht auf. Damit erwärmt, sintert es allmälig zusammen und schmilzt noch unter seinem Siedepunkt zu einem Liquidum von der Farbe und Consistenz des Eigelbs. Beim längeren Erhitzen wurde die Farbe noch dunkler und nur eine kleine Menge wurde vom Alkohol gelöst. Zu absolutem Alkohol verhält es sich ähnlich. Von kaltem wird es, wiewohl nur schwierig, vollständig gelöst. Beim freiwilligen Verdunsten scheidet es sich in weifsen, durchscheinenden, ganz amorphen Körnern ab. Von warmem Aether wird es leicht und vollständig gelöst, kann jedoch auch aus dieser Auflösung so wenig krystallisirt erhalten werden, wie aus einem Gemische von Alkohol und Aether. Nach der geringsten Erwärmung wird es anbei mehr oder weniger gelb oder braun. Mit einer Lösung von Kalihydrat oder Ammoniakgas in Alkohol behandelt, wird es nicht verändert, beim Erwärmen damit wird es braun, harzähnlich. Bei längerem Aufbewahren in einem verschlossenen Glase entwickelt sich daraus etwas Salzsäuregas.

Die Chlorbestimmung geschah durch Glühen mit kaustischem Kalk in einem Glasrohr u. s. w., die Verbrennung mit Hülfe einer langen Schicht von Kupferoxyd, zuletzt mit Anwendung von Sauerstoffgas *).

I. 0,2632 Chlorcholesterin gaben 0,438 AgCl = 41,03 pC. Chlor
II. 0,2575 „ „ 0,434 „ = 41,708 „ „
III. 0,2697 „ „ 0,446 „ = 40,90 „ „

*) Die Analysen wurden mit Substanz von verschiedener Bereitung gemacht. Die Verbrennungsanalyse II. ist von Herrn List, Nr. III. von Herrn v. Gorup.

I. 0,2975 Chlorcholesterin gaben 0,531 Ċ und 0,163 Ḣ
II. 0,313 „ „ 0,5805 „ „ 0,1665 „
III. 0,340 „ „ 0,6145 „ „ 0,182 „

Diese Data geben folgende procentische Zusammensetzung, neben die wir zugleich die aus der daraus abgeleiteten Formel berechnete setzen wollen :

	I.	II.	III.	$C^{54}\ H^{60}\ Cl^{12}\ O^3$
C	48,74	50,64	49,35	49,77
H	6,05	5,90	5,94	5,90
Cl	41,03	41,71	40,90	41,95
O	4,18	1,75	3,81	2,38.

Die Wirkung des Chlors auf das Cholesterin besteht also einfach darin, dafs daraus 12 Aequivalente Wasserstoff ausgeschieden und dafür 12 Aeq. Chlor aufgenommen werden.

Indessen existiren offenbar aufserdem noch mehrere bestimmte Zwischenstufen, namentlich die Verbindungen :

$$C^{54}\ H^{69}\ Cl^3\ O \text{ und } C^{54}\ H^{63}\ Cl^9\ O^3,$$

wie deutlich aus mehreren Analysen hervorgeht, angestellt mit Chlorcholesterin, das einer weniger langen und verschieden langen Einwirkung des Chlors ausgesetzt worden war. Wir führen die Einzelnheiten dieser, den obigen Formeln übrigens sehr nahe kommenden Analysen nicht an, da es uns nicht gelungen ist, ungemengte Producte zu erhalten. Es wäre möglich, dafs hierbei das Licht einen Einflufs ausüben und die Grenzen der Wirkung bestimmen könnte.

Brom wirkt ganz ähnlich auf das Cholesterin. Durch Einwirkung von mit Luft verdünntem Bromgas wird es, unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäuregas, in eine schwach gelbe, lockere, pulverförmige Verbindung verwandelt, die sich ganz wie die Chlorverbindung verhält und ohne Zweifel auch dieselbe Zusammensetzung hat.

Destillationsproducte. — Wird Cholesterin in einer Retorte der trocknen Destillation unterworfen, so liefert es, unter Zurücklassung einer schwarzen verkohlten Masse, ein Gemenge von Destillationsproducten, die sich in Gestalt eines dicken, zähen Oels condensiren. Sie sind nicht sauer und riechen nicht nach Acroleïn, von kaustischem Kali werden sie nicht aufgelöst. Mit Wasser destillirt, erhält man daraus ein ganz angenehm nach Geranium riechendes ätherisches Oel.

Ammoniakgehalt der Gletscher;

von *E. N. Horsford*, A. M.

Vorgelesen in dem Albany-Institute, Neu-York, U. S. A. Jan. 1846.

Die Höhe, in welcher sich Gletscher bilden, macht die Zusammensetzung derselben vom meteorologischen Gesichtspunkte aus interessant. In einer Höhe von mehr als zehntausend Fufs über dem Niveau des Meeres anfangend, wie man solche ja viele unter ihnen findet, also in einer Atmosphäre von verhältnifsmäfsig geringerer Dichtigkeit, sollte man natürlicherweise vermuthen, dafs die, entweder als Regen oder Schnee niedergeschlagene Feuchtigkeit, in Betreff der Natur und Quantität der aufgelösten Substanzen, von der in geringerer Höhe niedergefallenen abweichen werde.

Kohlensaures Ammoniak, einer von den nie fehlenden, obgleich variablen Bestandtheilen der Atmosphäre, sollte der Höhe proportional abnehmen, und eine gegebene Menge von Regen oder Schnee sollte auf der Spitze eines hohen Berges hieran ärmer seyn, als in der Tiefe eines Thales.

Die Gletscher bilden sich an solchen Orten, wo die Höhe, eine vorherrschende Kälte und das Vorkommen von Bergschluchten es dem Schnee gestatten, sich in bedeutenden Massen anzuhäufen. Gegen Mittag, im Sommer, thaut der Schnee; später friert derselbe, und hierdurch an Dichtigkeit und Masse gewinnend, gleitet er hinunter. In der Region des Regens ankommend, wird nun die halb aus Schnee, halb aus Eis bestehende Masse von Wasser durchtränkt und friert von Neuem. Der beständige Druck von oben, die fortschreitende Bewegung, vereinigt mit dem abwechselnden Gefrieren und Thauen, vermehren die Festigkeit der Masse fortwährend, bis sie hierin dem Eise eines ruhigen Alpensee's kaum nachsteht.

Das kohlensaure Ammoniak, welches mit dem Schnee und Eise herunterfällt, woraus sich die Gletscher bilden, mufs natürlich in dem Eise vorhanden seyn. Um die Menge dieses Bestandtheiles in den Gletschern der Savoyischen Alpen zu bestimmen, wurde eine kleine Untersuchung angestellt, deren Bericht vielleicht von Interesse seyn wird.

Am 22. September 1845 wurden ungefähr 2 Kubikfufs durchsichtigen Eises, vom Fufse des Glacier de Boisson*), in Tücher und Kochsalz gepackt und nach Genf gebracht. Durch die Güte des Hrn. Prof. Marignac wurde an der Academie zu Genf das Nöthige geliefert, die Eismasse, so weit sie erhalten war, aufzulösen und einzudampfen. Der Klumpen Eis wurde sorgfältig mit Wasser bespült, um alles anhängende Salz zu entfernen und in einem kupfernen Gefäfs geschmolzen. Um einen Verlust von kohlensaurem Ammoniak zu verhindern, wurde während des Schmelzens Schwefelsäure zugesetzt, bis das Wasser saure Reaction zeigte.

8,8 Liter wurden in Porcellangefäfsen bis zu dem Raum

*) Eins der beiden Enden des Mer de Glace, nach Murray.

von 194 C C. eingedampft und in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche zum Giefsener Laboratorium gebracht.

100 C.C. von dieser Flüssigkeit wurden nun ungefähr bis auf 10 C.C. eingedampft, bei welchem Concentrationspunkte beim Erkalten Krystalle von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak, etwas Gyps, nebst Spuren von Eisenoxyd erschienen.

Die beiden letzten waren offenbar Verunreinigungen des Salzes, worin das Eis gepackt wurde, und das Kupfer rührte vom Gefäfs her, worin dasselbe geschmolzen ward.

Es wurde nun zur Fällung des Ammoniaks etwas Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschufs zugesetzt.

Das Ganze wurde in einem Wasserbade zur Trockne eingedampft und mit einer Mischung von Alkohol und Aether behandelt, um das überschüssige Platinchlorid aufzulösen. Das Ungelöste wurde dann auf ein Filter, welches, bei 100° getrocknet, gewogen wurde, abfiltrirt und so lange mit der Mischung von Alkohol und Aether ausgewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigte.

Nach abermaligem Trocknen bei 100° und Wägen des Filters, nebst Inhalt, wurde dasselbe verbrannt und in einem bedeckten Tiegel einer dunklen Rothglühhitze ausgesetzt.

Es wäre möglich gewesen, dafs ein Kalisilicat zugegen war, welches sich von dem Granitstaub aufgelöst hatte, mit welchem die Gletscher mehr oder weniger bedeckt sind. Das Kali würde alsdann mit dem Ammoniak als Kaliumplatinchlorid niedergeschlagen worden seyn und so das Gewicht des Niederschlages vergröfsert haben.

Durch das Verbrennen und Erhitzen bis zum Rothglühen mufste das Chlorammonium und das Chlor ausgetrieben werden, während das Chlorkalium unzersetzt zurückblieb. Nach dem Behandeln des geglühten Rückstandes mit Wasser, entstand durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu letzterem kein Nieder-

schlag; es konnte also weder Chlor noch Chlorkalium vorhanden seyn.

Um jede Spur eines Silicats, welches zugegen seyn mochte, zu entfernen, wurde eine kleine Quantität kohlensauren Natrons zugesetzt und aufgeschlossen; das Ganze dann so lange gewaschen, bis das Waschwasser auf dem Platinmesser keinen Rückstand mehr liefs.

Das Eisenoxyd wurde durch das Auswaschen des kohlensauren Natrons entfernt.

Um den Gyps und das schwefelsaure Kupferoxyd*) zu beseitigen, wurde so lange mit verdünnter Salzsäure behandelt und mit einer Pipette abgezogen, bis das Abgezogene mit Chlorbarium keinen Niederschlag mehr gab.

Das Zurückgebliebene wurde getrocknet und gewogen, das Gewicht betrug 0,053 Grm.

Dasselbe entspricht als reines Platin 0,00912 Grm. Ammoniak in 100 C.C.

Diefs giebt auf 194 C. C., dem Inhalt der Flasche, entsprechend der ganzen eingedampften Menge von 8,8 Liter oder 8800 Grm. berechnet, 0,017708 Grm. Ammoniak, welches in Procenten 0,000201 oder $\frac{1}{1000000}$ vom Gewicht des Eises macht.

---

*) Ein Theil des schwefelsauren Kupferoxyds mag durch das Erhitzen reducirt worden seyn; die ganze Menge desselben war jedoch sehr gering, und irgend ein Fehler von dieser Seite war, wenn nicht ganz, wenigstens zum Theil, durch den Verlust von Platin beim Verbrennen des Filters ausgeglichen.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse von einigen, bei der quantitativen Analyse als Bestimmungsformen etc. dienenden Niederschlägen;

von *R. Fresenius**).

1. *Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Alkohol.*

a) *Bei Abwesenheit von freier Salzsäure.*

α. Ueberschüssiges, völlig reines, frisch gefälltes Kaliumplatinchlorid, wurde mit Alkohol von 97,5 pC. sechs Tage lang unter häufigem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche bei 15 — 20° C. digerirt. — 72,5 Grm. des völlig farblosen Filtrats hinterliefsen, in einer Platinschale verdampft, 0,0060 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand. Sonach erfordert 1 Theil Kaliumplatinchlorid zur Lösung 12083 Theile.

β. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 76 pC. gemacht. Das Filtrat war so gut wie nicht gefärbt. Beim Abdampfen schwärzte es sich ein wenig, daher der Rückstand als Platin bestimmt wurde. 75,5 Grm. gaben 0,0080 Grm. Platin, entsprechend 0,020 Grm. Doppelsalz. Demnach löst sich 1 Theil desselben in 3775 Theilen Spiritus von 76 Gewichtsprocenten.

γ. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 55 pC. angestellt. Das Filtrat war sichtbar gelblich. 63,2 Grm. hinterliefsen 0,0241 Grm. Platin, entsprechend 0,060 Grm. Doppelsalz. Demnach löst sich 1 Theil Kaliumplatinchlorid in 1053 Theilen Weingeist von 55 pC.

---

*) Aus den analytischen Belegen in »Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von Prof. R. Fresenius. Braunschweig bei Vieweg 1846.«

b) *Bei Anwesenheit von freier Salzsäure.* — Frisch gefälltes Kaliumplatinchlorid wurde mit Spiritus von 76 pC., dem etwas Salzsäure zugesetzt war, kalt digerirt. 67 Grm. Lösung (dieselbe war gelblich gefärbt) hinterliefsen 0,0146 Grm. Platin, welche entsprechen 0,0365 Grm. Kaliumplatinchlorid. Demnach löste sich 1 Theil des Doppelsalzes in 1835 Theilen des salzsäurehaltigen Weingeistes.

2. *Löslichkeit des Ammoniumplatinchlorids in Alkohol.*

a) *Bei Abwesenheit freier Salzsäure.*

α. Ueberschüssiges, völlig reines, frisch gefälltes Ammoniumplatinchlorid, wurde mit Alkohol von 97,5 pC. sechs Tage lang unter häufigem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche bei 15 — 20° digerirt.

74,3 Grm. des völlig farblosen Filtrats hinterliefsen, in einer Platinschale verdampft, nach dem Glühen 0,0012 Grm. Platin, entsprechend 0,0028 Grm. Doppelsalz. 1 Theil desselben erfordert sonach 26535 Theile Alkohol von obiger Stärke.

β. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 76 pC. gemacht. Das Filtrat zeigte eine sichtbare gelbliche Färbung.

81,75 Grm. hinterliefsen 0,0257 Grm. Platin, entsprechend 0,0584 Grm. Doppelsalz. Also löst sich 1 Theil Platinsalmiak in 1406 Theilen Weingeist von 76 pC.

γ. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 55 pC. angestellt. Die Lösung war deutlich gelb. Sie schwärzte sich beim Abdampfen, und 56,5 Grm. derselben hinterliefsen 0,0364 Grm. Platin, entsprechend 0,08272 Grm. Doppelsalz, demnach erfordert 1 Theil 665 Theile.

b) *Bei Anwesenheit von Salzsäure.* — Der in *β* beschriebene Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, dafs man dem Weingeist erst etwas Salzsäure zufügte. 76,5 Grm. hinterliefsen 0,0501 Grm. Platin = 0,1139 Grm. Platinsalmiak.

Demnach hatten 672 Theile des angesäuerten Weingeistes 1 Thl. Platinsalmiak gelöst.

3. *Löslichkeit des kohlensauren Baryts in Wasser.*

a) *In kaltem.* — Völlig reiner, frisch gefällter, kohlensaurer Baryt fünf Tage unter häufigem Umschütteln mit Wasser von 16 — 20° C. digerirt, lieferte ein Filtrat, welches von Schwefelsäure sogleich, von Ammoniak erst nach langem Stehen getrübt wurde. 84,82 Grm. Lösung hinterliefsen 0,0060 Grm. kohlensauren Baryt. Demnach löst sich 1 Theil desselben in 14137 Theilen Wasser.

b) *In heifsem.* — Derselbe kohlensaure Baryt zehn Minuten lang mit reinem destillirtem Wasser gekocht, lieferte ein Filtrat, welches dieselben Reactionen zeigte, wie das kalt bereitete und beim Erkalten vollkommen klar blieb. 84,82 Grm. der heifsen Lösung hinterliefsen beim Abdampfen 0,0055 Grm. Demnach löst sich 1 Theil kohlensaurer Baryt in 15421 Theilen siedenden Wassers.

c) *In Ammoniak und kohlensaures Ammoniak haltendem.* — Eine Auflösung von chemisch reinem Chlorbarium wurde mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak im Ueberschufs versetzt, gelinde erwärmt und zwölf Stunden stehen gelassen. Die abfiltrirte Lösung blieb mit Schwefelsäure vollkommen klar, nach sehr langem Stehen schied sich ein kaum sichtbarer Niederschlag ab. 84,82 Grm. derselben hinterliefsen, in einer kleinen Platinschale abgedampft und gelinde geglüht, 0,0006 Grm. Demnach hatten 141000 Theile Flüssigkeit 1 Theil Salz gelöst.

Gleiche Resultate (in Bezug auf die Reaction mit Schwefelsäure) wurden erhalten, als der Lösung vor der Fällung Salmiak zugesetzt wurde.

4. *Löslichkeit des Kieselfluorbariums in Wasser.*

a) *In reinem.*

α. Frisch gefälltes, vollständig ausgewaschenes Kieselfluorbarium wurde mit Wasser unter häufigem Umschütteln vier Tage hindurch kalt digerirt. Das Filtrat gab mit verdünnter Schwefelsäure sogleich, mit Gypslösung nach ein bis zwei Secunden sehr sichtbare Trübungen, und nach einigem Stehen Niederschläge. 84,82 Grm. desselben hinterliefsen 0,0223 Grm. scharf getrockneten Rückstand, also erforderte 1 Theil Salz 3802 Theile Wasser.

β. Frisch gefälltes Kieselfluorbarium, von anderer Bereitung, wurde mit Wasser zum Kochen erhitzt und die Lösung erkalten gelassen (wobei sich gelöst gewesenes Salz ausschied). Die mit dem ungelösten Salze alsdann noch lange kalt in Berührung gelassene Flüssigkeit zeigte zu Gypssolution dasselbe Verhalten, wie die in α) genannte. 84,82 Grm. hinterliefsen 0,0250 Grm. Demnach erforderte 1 Thl. Salz 3392 Theile Wasser.

b) *In Salzsäure enthaltendem.*

α. Frisch gefälltes, reines Kieselfluorbarium, wurde mit Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert war, drei Wochen lang unter häufigem Umschütteln kalt digerirt. Das Filtrat gab mit Schwefelsäure einen ziemlich starken Niederschlag. 84,82 Grm. hinterliefsen 0,1155 Grm. scharf getrockneten Rückstand. Rechnet man denselben als Kieselfluorbarium, so kommen auf 1 Theil 733 Theile Flüssigkeit.

β. Frisch gefälltes, reines Kieselfluorbarium, wurde mit Wasser, welches ganz wenig Salzsäure enthielt, zum Kochen erhitzt. Auf 12° C. erkaltet, hinterliefsen 84,82 Grm. des Filtrats 0,1322 Grm. Rückstand. Verhältnifs wie 1 : 640.

NB. Die Lösung in Salzsäure erfolgt nicht ohne Zersetzung, wenigstens enthielt der Rückstand, auch nach dem Glühen, ziemlich viel Chlorbarium.

5. *Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Wasser.*

a) *In reinem.*

α. Von 14°.

84,82 Grm., durch viertägige Digestion von frisch niedergeschlagenem schwefelsaurem Strontian mit Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung, hinterliefsen 0,0123 Grm. schwefelsauren Strontian, also löst sich 1 Theil in 6895 Theilen Wasser.

β. Von 100°.

84,82 Grm. durch mehrstündiges Kochen von frisch gefälltem schwefelsaurem Strontian mit Wasser bereitete Lösung, hinterliefsen 0,0088 Grm., also löst sich 1 Theil in 9638 Theilen Wasser von 100°.

b) *In Salzsäure und Schwefelsäure enthaltendem.*

α. 84,82 Grm. durch dreitägige Digestion bereitete Lösung, hinterliefsen 0,0077 Grm. schwefelsauren Strontian.

β. 42,41 Grm. durch viertägige Digestion bereitete Lösung, 0,0036 Grm.

γ. Reiner kohlensaurer Strontian wurde in überschüssiger Salzsäure gelöst, die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure gefällt und vierzehn Tage in der Kälte stehen gelassen. 84,42 Grm. des Filtrats hinterliefsen 0,0066 Grm.

Nach	α)	bedarf	1	Theil	SrO,	SO_3	11016	Theile.
„	β)	„	1	„	„	„	11780	„
„	γ)	„	1	„	„	„	12791	„
						Mittel	11862	„

6. *Löslichkeit des kohlensauren Strontians in Wasser.*

a) *In reinem.* — Frisch gefällter, völlig ausgewaschener, kohlensaurer Strontian, wurde mit destillirtem Wasser unter

häufigem Umschütteln einige Tage lang kalt digerirt. 84,82 Grm. Lösung hinterliefsen, abgedampft, 0,0047 Grm. geglühten Rückstand. 1 Theil erfordert somit 18045 Theile Wasser zur Lösung.

b) *In Ammoniak und kohlensaures Ammoniak enthaltendem.* Eine andere Portion des in a) genannten kohlensauren Strontians wurde vier Wochen lang mit der bezeichneten Flüssigkeit digerirt. 84,82 Grm. hinterliefsen 0,0015 Grm. kohlensauren Strontian, also erfordert 1 Theil 56545 Theile.

Fällt man Chlorstrontiumlösung mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak, so wird das Filtrat, nach Zusatz von Alkohol, durch Schwefelsäure nicht getrübt.

7. *Löslichkeit des kohlensauren Kalks in Wasser.*

a) *In kochendem.* — Frisch gefällter, kohlensaurer Kalk, wurde mit destillirtem Wasser längere Zeit gekocht. 42,41 Grm. Lösung hinterliefsen, beim Abdampfen und schwachen Glühen des Rückstandes, 0,0048 kohlensauren Kalk, also erfordert 1 Theil desselben 8834 Theile siedenden Wassers.

b) *In kaltem.* — Eine wie in a) heifs bereitete Lösung, wurde vier Wochen unter häufigem Umschütteln mit dem ungelöst gebliebenen Niederschlag kalt digerirt. 84,82 Grm. Filtrat hinterliefsen 0,0080 Grm. kohlensauren Kalk, 1 Theil erfordert demnach 10601 Theile.

c) *In Ammoniak und kohlensaures Ammoniak enthaltendem.* — Reine Chlorcalciumlösung wurde mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak gefällt, 24 Stunden stehen gelassen, dann filtrirt. 84,82 Grm. hinterliefsen 0,0013 Grm. kohlensauren Kalk, also erfordert 1 Theil 65246 Theile.

8. *Löslichkeit der reinen Magnesia in Wasser* *).

a) *In kaltem.* — Völlig reine, wohl krystallisirte schwefelsaure Magnesia, wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit kohlensaurem und kaustischem Ammoniak gefällt, der Niederschlag auf's Vollständigste ausgesüfst (er enthielt trotzdem noch eine entdeckbare Spur Schwefelsäure), in reiner Salpetersäure mit Vermeidung eines Säureüberschusses gelöst, neuerdings mit kohlensaurem und reinem Ammoniak gefällt und der Niederschlag wiederum auf's Vollständigste ausgewaschen. Die so gewonnene, völlig reine basisch kohlensaure Magnesia, wurde in einem Platintiegel bis zu völlig constant bleibendem Gewicht geglüht, dann mit destillirtem Wasser, welches beim Abdampfen keine Spur fixen Rückstand liefs, auch von Chlor vollkommen frei war, unter häufigem Umschütteln 24 Stunden kalt digerirt.

α. 84,82 Grm. gaben, vorsichtig in einer Platinschale abgedampft, geglühten Rückstand 0,0015; demnach erfordert 1 Theil reine Magnesia . . . . . : . 56546 Theile kaltes Wasser.

Nachdem die Magnesia noch weitere 48 Stunden mit dem Wasser digerirt worden war, lieferten :

β. 84,82 Grm. 0,0016, demnach erfordert 1 Theil 53012

γ. 84,82 Grm. 0,0015 56546

also im Mittel 55368.

Die kalt bereitete Magnesialösung reagirt schwach, aber deutlich alkalisch, am deutlichsten ist die Reaction sichtbar, wenn man sehr schwach geröthete Lackmustinctur damit vermischt, übrigens läfst sie sich auch an schwach geröthetem Lackmuspapier, sowie an Curcuma- und Georginen-

*) Die aufserordentlich abweichenden Resultate, welche früher erhalten worden sind, rühren sicher nur daher, dafs zu den Versuchen eine nicht völlig reine Magnesia verwendet wurde.

papier recht gut wahrnehmen, soferne man die Papiere nur einige Zeit mit der Lösung in Berührung läfst.

Von kohlensauren Alkalien wird die Lösung weder so, noch beim Kochen getrübt.

Mit phosphorsaurem Natron bleibt sie ebenfalls klar, setzt man aber Ammoniak zu, so trübt sie sich nach kurzem Schütteln und es scheidet sich nach einigem Stehen ein deutlicher Niederschlag von basisch-phosphorsaurer Ammoniakmagnesia ab.

b) *In heifsem.* — Kocht man reine Magnesia mit Wasser, so erhält man eine Lösung, welche sich in jeder Beziehung wie eine kalt bereitete verhält. Beim Erkalten trübt sie sich nicht, eben so wenig trübt sich eine kalt bereitete Lösung beim Kochen. 84,82 Grm. kochend bereiteter Lösung hinterliefsen 0,0016 Grm. MgO.

9. *Löslichkeit des kohlensauren Bleioxyds.*

a) *In reinem Wasser.* — Frisch gefälltes, reines und wohl ausgewaschenes Salz, wurde mit Wasser von mittlerer Temperatur acht Tage unter häufigem Umschütteln digerirt. 84,42 Grm. des Filtrats hinterliefsen, unter Zusatz von etwas reiner Schwefelsäure abgedampft, 0,0019 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 0,00167 Grm. kohlensaurem Bleioxyd. Also löst sich 1 Theil desselben in 50551 Theilen Wasser. Diese Lösung blieb, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, völlig farblos, so dafs, auch beim Hindurchsehen durch die in einem Probecylinder befindliche Lösung von oben, keine Färbung bemerkt werden konnte.

b) *In Wasser, welches ein wenig essigsaures Ammoniak und aufserdem kohlensaures Ammoniak nebst Ammoniak enthielt.* — Eine sehr verdünnte Lösung von reinem essigsaurem Bleioxyd wurde mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak im Ueberschufs versetzt, das Ganze gelinde erwärmt und mehrere Tage stehen gelassen. 84,42 Grm. Filtrat hinterliefsen, mit ein

wenig Schwefelsäure abgedampft, 0,0041 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 0,0036 Grm. kohlensaurem Salz. 1 Theil desselben erfordert demnach 23450 Theile obigen Lösungsmittels. Die Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine beim Durchsehen durch den Probecylinder von neben kaum, von oben deutlich wahrnehmbare Färbung. Nach längerem Stehen setzen sich Spuren von Schwefelblei ab.

c) *In Wasser, welches viel salpetersaures Ammoniak, ausserdem kohlensaures Ammoniak und Aetzammoniak enthielt* — Eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Blei wurde mit Salpetersäure, dann mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak im Ueberschufs versetzt, gelinde erwärmt und acht Tage stehen gelassen. Das Filtrat mit Schwefelwasserstoff versetzt, gab eine beim Hindurchsehen durch den Cylinder von neben wenig, von oben aber deutlich zu erkennende Bräunung. Die Quantität des gelösten Bleies betrug unverkennbar etwas mehr als bei b).

10. *Löslichkeit des oxalsauren Bleioxyds.*

Eine verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde mit oxalsaurem Ammoniak und Ammoniak gefällt. Nach längerem Stehen abfiltrirt, zeigte das Filtrat zu Schwefelwasserstoff ein ganz ähnliches Verhalten, wie das in 9. b) genannte Filtrat, d. h. die Flüssigkeit erschien beim Hindurchsehen durch den Probecylinder von neben nicht, von oben schwach bräunlich. Ein gleiches Verhalten wurde bei einem zweiten ähnlichen Versuche beobachtet, bei welchem der Lösung salpetersaures Ammoniak zugefügt worden war.

11. *Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds.*

a) *In reinem Wasser.* — Völlig ausgewaschenes, schwefelsaures Bleioxyd, wurde noch feucht mit Wasser übergossen und unter Umschütteln fünf Tage lang bei 10 — 15° digerirt. 84,42 Grm. des Filtrats hinterliefsen, bei 11° abfiltrirt, 0,0037 Grm.

schwefelsaures Blei, also erfordert 1 Theil 22816 Theile reines Wasser von 11°.

Die Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine beim Hindurchsehen durch den Probecylinder von neben wenig, von oben deutlich braune Färbung.

b) *In Schwefelsäure enthaltendem.* — Eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde mit einem Ueberschufs von verdünnter reiner Schwefelsäure versetzt, ganz gelinde erwärmt und der Niederschlag einige Tage hindurch absitzen gelassen. 80,31 Grm. Filtrat hinterliefsen 0,0022 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, also erfordert 1 Theil 36504 Theile obigen Lösungsmittels. Diese Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine beim Hindurchsehen durch den Probecylinder von neben farblose, von oben kaum ein wenig dunkler erscheinende Flüssigkeit.

c) *In Ammoniaksalze und Schwefelsäure enthaltendem.* — Eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde mit ziemlich viel salpetersaurem Ammoniak, dann mit Schwefelsäure im Ueberschufs versetzt. Nach einigen Tagen abfiltrirt, zeigte sich das Filtrat gegen Schwefelwasserstoffwasser fast völlig indifferent, von oben durch den Probecylinder gesehen, erschien es kaum merklich dunkler als reines Wasser.

12. *Löslichkeit des basisch-kohlensauren Zinkoxyds in Wasser.*

Völlig reines, frisch (heifs) gefälltes, basisch-kohlensaures Zinkoxyd, wurde mit destillirtem Wasser erwärmt, dann viele Wochen unter häufigem Umschütteln kalt digerirt. Die klare Lösung gab mit Schwefelammonium nicht den geringsten Niederschlag, auch nicht nach längerem Stehen.

84,82 Grm. hinterliefsen 0,0014 Grm. Zinkoxyd, entsprechend basisch-kohlensaurem Zinkoxyd (ZnO darin zu 74 pC. angenommen) 0,0019. Demnach würde 1 Theil erfordern 44642 Theile.

13. *Löslichkeit des Chlorbariums in absolutem Alkohol.*

a) *In kaltem.* — Völlig reines, frisch geglühtes, fein zerriebenes Chlorbarium, wurde in einer mit Glasstopfen versehenen Flasche vierzehn Tage lang unter häufigem Schütteln mit Alkohol von 99,3 Volumprocenten bei durchschnittlich 14° C. digerirt, dann (bei 14,5° C.) filtrirt.

24,326 Grm. Lösung hinterliefsen, abgedampft, 0,0030 Grm. Chlorbarium, also erfordert 1 Theil 8108 Theile Alkohol von 99,3 pC.

Dasselbe Chlorbarium wurde mit dem nämlichen Alkohol längere Zeit gekocht, dann auf 14,5° C. erkalten gelassen und filtrirt.

18,5904 Grm. Filtrat hinterliefsen 0,0027 Grm. Chlorbarium also löste sich 1 Theil in 6885 Theilen.

b) *In kochendem.* — Das nämliche Chlorbarium zehn bis fünfzehn Minuten mit demselben Alkohol gekocht, lieferte, siedend abfiltrirt, ein Filtrat, von welchem 27,6874 Grm. 0,0057 Grm. Chlorbarium hinterliefsen. Also löst sich 1 Theil in 4857 Grm. kochendem Alkohol von 99,3 pC.

14. *Löslichkeit des Chlorstrontiums in absolutem Alkohol.*

a) *In kaltem.* — Völlig reines, frisch geglühtes, fein zerriebenes Chlorstrontium, ebenso behandelt wie das in 13. a) genannte Chlorbarium, lieferte ein Filtrat, von dem 22,9061 Grm. 0,1951 Grm. Chlorstrontium hinterliefsen. Somit löst sich 1 Theil in 116,4 Theilen Alkohol von 99,3 pC.

Dasselbe Chlorstrontium wurde mit dem nämlichen Alkohol längere Zeit gekocht, dann auf 14,5° C. erkalten gelassen.

4,7565 Grm. des Filtrats hinterliefsen 0,0426 Grm. Chlorstrontium, also löst sich 1 Theil in 111,6 Theilen.

b) *In kochendem.* — Dasselbe Chlorstrontium wurde eine Viertelstunde lang mit dem mehrfach genannten Alkohol gekocht, dann heifs abfiltrirt.

22,069 Grm. Lösung hinterliefsen 0,0841 Grm. Salz, also löst sich 1 Theil in 262 Theilen.

Verkaufsanzeige.

Naphtalin, welches durch einmaliges Sublimiren schon rein erhalten werden kann, ist Unterzeichneter bereit zu einem sehr billigen Preise zu verkaufen, das Pfund für 2 Rthlr. Etwaige Bestellungen sind unter meiner Adresse in Kiel zu machen.

C. Himly, Professor.

Ausgegeben den 22. August 1846.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LIX. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen über Galle;

von Med. Dr. *E. Freiherrn von Gorup-Besanez.*

Nachstehende Untersuchungen, auf Anregung und unter Leitung meines verehrten Freundes, Privatdocenten Dr. L. A. Buchner, im pharmaceutisch-chemischen Laboratorium zu München angestellt, und ein Theil einer gröfseren Arbeit über die Galle, die mich anderthalb Jahr beschäftigte, zerfallen in drei Abschnitte.

Der erste enthält meine Beobachtungen über die freiwillige Zersetzung der Ochsengalle; der zweite die über die chemische Constitution der Menschengalle und die Zusammensetzung des Gallenblasenschleims, und der dritte einige Beobachtungen über Schweinsgalle.

I. *Ueber die Producte der freiwilligen Zersetzung der Ochsengalle.*

In neuerer Zeit hat man angefangen, den sogenannten freiwilligen, durch Gährung oder Contactwirkung eingeleiteten Zersetzungen organischer Körper sowohl, als auch den durch chemische Agentien, höhere Temperaturgrade etc. bewirkten, mehr Aufmerksamkeit zu schenken, und ist auf diesem Wege bereits zu sehr werthvollen, entscheidenden Resultaten über die Natur

und Constitution organischer Verbindungen gelangt. Es genügt, in dieser Beziehung an den Harnstoff zu erinnern.

Auch auf das chemische Studium der Galle hat dieses Princip schon theilweise Anwendung gefunden. Es ist nämlich die Zersetzung der Ochsengalle durch *Säuren* und *Alkalien* vor einigen Jahren von Demarçay und später von Theyer und Schlosser gründlich studirt worden. Demarçay fand, dafs bei fortgesetzter längerer Einwirkung von Salzsäure auf Galle, vier Producte auftreten: *Choleïnsäure*, *Choloïdinsäure*, *Chlornatrium* und *Taurin*. Durch Einwirkung von *Alkalien* zerfiel die Galle in eine stickstofffreie krystallisirte Säure: *Cholsäre* und *Ammoniak*. Die Untersuchungen von Theyer und Schlosser führten im Wesentlichen zu denselben Resultaten, nur erhielten diese Herren bei der Analyse der Choloïdinsäure 1 pC. Kohlenstoff weniger wie Demarçay.

Es lag nun aber die Frage sehr nahe, welche die Producte der *freiwilligen Zersetzung* der Galle seyen, und welche Rolle dabei der Gallenblasenschleim übernimmt. Die Galle erleidet bekanntlich, wie alle thierischen Flüssigkeiten, bald nach ihrem Austritt aus dem Organismus Veränderungen, die mit dem Namen Fäulnifs bezeichnet werden. Ueber den näheren Vorgang bei diesen Veränderungen, über die dabei auftretenden Producte aber ist bisher, aufser einigen Versuchen von Berzelius, nichts Näheres bekannt geworden, und ich machte mir defshalb die Beantwortung dieser jedenfalls nicht uninteressanten Frage zur Aufgabe.

Um die bei der freiwilligen Zersetzung der Ochsengalle auftretenden Erscheinungen genau beobachten zu können, verfuhr ich in folgender Weise:

1) Der Gehalt von 5—6 Gallenblasen wurde in ein weites Glas fliefsen gelassen und bei einer Temperatur von 25—30° R. unter Luftzutritt sich selbst überlassen.

2) 20 Grm. reines gallensaures Natron (von Schlein, Farb-

stoffen und Fetten befreite Galle) wurden in 12 — 14 Unzen Wassers gelöst und etwas Darmschleim aus dem Duodenum eines frisch geschlachteten Kalbes zugesetzt. Die so behandelte Lösung, deren ursprünglich neutrale Reaction nach dem Zusatz des Darmschleims in eine schwach alkalische übergegangen war, wurde nun unter denselben Verhältnissen wie oben, ebenfalls sich selbst überlassen.

3) Endlich wurde eine Lösung von gallensaurem Natron *ohne* Schleimzusatz bei Digestionswärme der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt.

Bei allen Proben wurde für Erneuerung des verdunstenden Wassers Sorge getragen.

Nach Verlauf von zwei bis drei Tagen, während welcher Zeit sich durchaus keine merkliche Veränderung zeigte und der Geruch keine eintretende Fäulnifs zu erkennen gab, verwandelte sich die ursprünglich dunkle Farbe der gemeinen Galle in eine schmutzig braune, und zugleich bildete sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein gelbgrünliches Häutchen, welches in dem Mafse, als die Zersetzung fortschritt, zu Boden sank, aber immer wieder durch ein neues ersetzt wurde. Dieses Häutchen, mikroscopisch untersucht, zeigte zahlreiche Pigmentmolecule, grnliche Granulationen (wahrscheinlich eigenthümliche Pilse), einzelne Kochsalzkrystalle und unzählige längliche, sich sehr träge bewegende Infusorien (Vibrionen). Die Galle wurde nun mit einem Gasauffangungsapparate in Verbindung gesetzt, nach zwei Tagen hatte sich aber noch keine Spur von Gas angesammelt. Sonach wurde sie wieder unter den vorigen Verhältnissen sich selbst überlassen, wobei ihr faulig gewordener Geruch immer mehr zunahm, und nach ungefähr drei Wochen die früher neutrale Reaction endlich in eine alkalische überging. Unter dem Mikroscope konnten nun keine lebenden Infusorien mehr entdeckt werden, dagegen aber eine äufserst grofse Menge von zierlichen

Kochsalzkryställchen und gröfsere Krystalle von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia.

Nun wurde die so veränderte Galle im Wasserbade eingedampft und zur Entfernung des modificirten Schleims mit starkem Alkohol ausgezogen; es blieb eine mifsfarbig grauliche, schmierige Masse zurück, die, unter dem Mikroscop untersucht, amorphes granulirtes Gerinnsel zeigte, zwischen dem sehr zahlreiche, ziemlich grofse, schöne, durchsichtige, sechs- und vierseitige prismatische Krystalle gleichsam eingeschlossen waren, die sich in Wasser lösten. Der Schleim wurde mehrmals mit kaltem Wasser ausgezogen, wobei er sich, aufser einigem Aufquellen, nicht weiter veränderte, das wässerige schaumige Filtrat concentrirt, etwas starken Alkohol zugesetzt und zum Krystallisiren hingestellt. Die erhaltenen Krystalle wurden durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren vollkommen rein dargestellt.

Diese Krystalle waren farblos, durchsichtig, mit spiegelnden Flächen und stellten sechsseitige Prismen mit schiefer Zuspitzung dar. Sie krachten zwischen den Zähnen, waren geschmacklos, lösten sich leicht in Wasser und reagirten in der wässerigen Lösung nicht auf Pflanzenpapiere. Auf dem Platinblech erhitzt, blähten sie sich auf, bräunten sich, schmolzen unter Ausstofsung von thierisch brenzlich riechenden Dämpfen und hinterliefsen eine voluminöse, ziemlich schwer zu verbrennende Kohle, aber keine Asche. Mit kohlensaurem Natron geglüht, entwickelte der Rückstand, mit Säuren übergossen, Schwefelwasserstoff. In Alkohol waren sie unlöslich, löslich in Salpetersäure.

Die Krystalle wurden bei 100° C. getrocknet und mit Rücksichtnahme auf den kürzlich von Redtenbacher entdeckten Schwefelgehalt des Taurins der Elementaranalyse unterworfen.

0,229 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,159 CO_2 und 0,118 HO.

0,331 Grm. Substanz gaben, mit Natronkalk geglüht, 0,601 Grm. Platinsalmiak und 0,263 Grm. metallisches Platin = 11,45 und 11,32 pC. Stickstoff.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde eine gewogene Menge der Substanz in einer Glasröhre, nach Art der Elementaranalysen, mit einem Gemenge von kohlensaurem Baryt und Salpeter geglüht und dann mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Aus der erhaltenen Menge des schwefelsauren Baryts wurde der Schwefelgehalt berechnet.

0,2985 Grm. Substanz gaben 0,573 Grm. schwefelsauren Baryt = 26,48 pC. Schwefel.

Hieraus ergiebt sich (Atomgewicht des C = 75) folgende procentische Zusammensetzung :

Kohlenstoff	18,92
Wasserstoff	5,77
Stickstoff	11,32
Schwefel	26,48
Sauerstoff	37,51
	100,00.

Nehmen wir das zur Zeit der Untersuchungen des Taurins von Demarçay und Dumas übliche Atomgewicht des Kohlenstoffs an (76,437), so erhalten wir 19,20 C, was mit Demarçay's Zahlen vollständig übereinstimmt.

Ein früherer Versuch der Schwefelbestimmung gab 25,46 pC. Schwefel; da das Glühen hier aber im Platintiegel vorgenommen wurde, wo leicht ein Verlust durch Verspritzen, trotz des aufgesetzten Deckels, möglich war, so halte ich obige Bestimmung für die richtigere *).

Der alkoholische Auszug der gefaulten Galle wurde durch

*) Nach dem mir erst kürzlich zugekommenen Februarheft dieser Annalen stimmt jedoch 25,46 mit den von Redtenbacher nach einer ähnlichen Methode erhaltenen Zahlen.

Knochenkohle vollständig entfärbt und nach Abdestillirung des Alkohols mit kleinen Portionen Aether geschüttelt, welcher aufserordentlich lange etwas, und allem Anschein nach mehr aufnahm, wie aus ungefaulter Galle. Die gesammelte ätherische Lösung hinterliefs, nachdem der Aether abdestillirt war, eine nicht unbedeutende Menge eines fettigen braunen, stark sauer reagirenden Magma's, welches nach Fischthran roch und mit Wasser behandelt, davon milchig getrübt wurde, während der obenerwähnte fischthranartige, äufserst heftige Geruch, nach längerer Behandlung des Magma's mit warmem Wasser, merkwürdigerweise verschwand und in den nicht unangenehmen ambra- oder moschusartigen überging, welchen ich schon öfter an frischer Rindsgalle, bei der Destillation derselben mit Wasser, beobachtet hatte, und auf den Gmelin schon aufmerksam machte. Dieses riechende Princip wird, wie ich mich überzeugte, weder durch Säuren, noch durch Alkalien zerstört, von Aether aber aufgenommen. Bemerkenswerth ist ferner der Umstand, dafs, wenn frische Ochsengalle destillirt wird, das wässerige, klare, geschmacklose, vollkommen neutrale, gegen Reagentien indifferente Destillat durch Stehen an der Luft den erwähnten Moschusgeruch in immer höherem Grade annimmt.

Das Wasser, womit der Aetherrückstand behandelt worden war, gab, der Destillation unterworfen, ein opalisirendes, mit einem Häutchen bedecktes, moschusartig riechendes Destillat, während in der Retorte eine schmierige fettige Masse zurückblieb.

Der Aetherrückstand löste sich leicht in Alkohol, ebenso in Ammoniak, fast gar nicht aber in Wasser. Die alkoholische Lösung reagirte stark sauer und setzte beim Erkalten Krystalle von der Form sternförmig zusammengesetzter Nadeln ab, die alle Eigenschaften der Margarinsäure besafsen. Unter dem Mikroscope beobachtete man nach dem Verdunsten des Tröpfchens schöne sternförmig zusammengefügte Margarinsäurekrystalle und unregelmäfsige ranzige Fettanhäufungen, die durch Aneinander-

reihung von Fettkugeln gebildet zu seyn schienen. Die ammoniakalische Lösung wurde durch Chlorbarium gefällt. Die erhaltene Menge des Barytsalzes war jedoch zu gering, um zu entscheiden, ob dasselbe eine Verbindung von einer jener Säuren sey, die Berzelius durch eine ähnliche Behandlung gefaulter Rindsgalle erhalten und mit den Namen *Fellinsäure* und *Fellansäure* bezeichnet hat. Der Aetherrückstand war jedenfalls ein *Gemenge* von mehreren fetten Säuren, und nach den schönen Beobachtungen Redtenbacher's, über die Zersetzung der Choloïdinsäure durch Salpetersäure, scheint es wie bei der so grofsen Menge durch Aether ausziehbaren Stoffe, die zu jener der Fette in frischer Galle in gar keinem Verhältnisse stand, sehr wahrscheinlich, dafs auch die Quelle dieser fetten Säuren nicht ausschliefslich in den ursprünglich der Galle beigemischten Fetten, sondern vielmehr in einer weiteren Zersetzung der Galle zu suchen sey. Ein näheres Studium dieses Gegenstandes wäre keineswegs uninteressant.

Die von Schleim und Taurin getrennte, entfärbte und von den in Aether löslichen Stoffen befreite, gefaulte Galle, verhielt sich in verdünnter wässeriger Lösung gegen Reagentien folgendermafsen:

Reaction schwach alkalisch;

Essigsäure bewirkte einen voluminösen, weifsen, pflasterartigen, sich bald zu Boden setzenden Niederschlag; ebenso Oxalsäure, Salzsäure und Schwefelsäure. Aufserdem wurde die Lösung gefällt von Bleizucker, Bleiessig und salpetersaurem Silberoxyd.

Die von Dr. Pettenkofer angegebene Gallenprobe: Zucker und Schwefelsäure, gab eine dunkelviolettrothe Färbung.

Bekannt ist es, dafs frische Rindsgalle durch Pflanzensäuren und andere schwache Säuren nicht gefällt wird, andererseits giebt aber auch Berzelius schon an, dafs gefaulte Galle durch verdünnte Säuren präcipitirt werde.

Die wässerige Lösung wurde nun mit Essigsäure vollständig

ausgefällt, der entstandene weifse, schwere, pflasterartige Niederschlag mit oft erneuertem Wasser, welches längere Zeit milchig getrübt wurde, im Gefäfse selbst gut durchgeknetet, nachdem er starr und pulverig geworden war, auf einem Filtrum gesammelt und mit Wasser so lange ausgewaschen, als das Filtrat mit Kali noch Ammoniak entwickelte. Dann wurde er getrocknet, in Alkohol gelöst, filtrirt, nochmals mit Thierkohle entfärbt und wieder zur Trockne gebracht. Er stellte so eine weifse, spröde, bitterschmeckende Masse dar, die sich leicht zu einem blendendweifsen, feinen, die Schleimhaut der Luftwege sehr reizenden, elektrischen Pulver zerreiben liefs. Die anfänglich teigartige, knetbare Masse, die in der Digestionswärme noch weicher wird, beim Erkalten aber erstarrt, schmilzt, einmal vollständig getrocknet, erst über 100° C. Sie ist in Wasser und Aether fast unlöslich, leichtlöslich in Alkohol, sowohl kaltem als warmem, und reagirt in der alkoholischen Lösung deutlich sauer. In Kali löst sie sich vollständig, in Ammoniak aber nicht ganz, denn es bleiben am Boden des Gefäfses kleine, harzige Tröpfchen ungelöst zurück. Wird die ammoniakalische Lösung gekocht, so trübt sie sich milchig durch Ausscheidung eines feinen Niederschlags, der sich aber auf Zusatz von etwas Ammoniak wieder auflöst. Sowohl ein Ueberschufs von Ammoniak, als auch von Wasser aber bewirken abermals einen feinen pulverigen Niederschlag. Es ist diefs ein Verhalten, welches der Cholansäure von Berzelius zukömmt; die Menge des Niederschlages war jedoch zu gering, um entscheidende Versuche damit anstellen zu können. Die alkoholische Lösung treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien bei gelinder Wärme aus. Mit Natronkalk geglüht, giebt der Körper kein Ammoniak, und mit salpetersaurem Kali und kohlensaurem Baryt geglüht, keinen schwefelsauren Baryt, enthält mithin keinen Stickstoff und keinen Schwefel. Auf dem Platinblech erhitzt, bräunte er sich, schmolz unter Ausstofsung weihrauchähnlich riechender Dämpfe, brannte

mit rufsender Flamme und hinterliefs eine aschenfreie, ziemlich schwer verbrennliche Kohle.

Das zum Auswaschen des Niederschlags verwendete Wasser, welches, wie bereits erwähnt, dadurch längere Zeit milchig getrübt wurde, ward mit der durch Essigsäure ausgefällten Gallenlösung vereinigt und zur Trockne gebracht. Es blieb ein verhältnifsmäfsig unbedeutender, lichtgelber, stark bitter schmeckender Rückstand, der sich in Wasser und Alkohol vollständig löste. Die wässerige Lösung gab mit Zucker und Schwefelsäure eine schöne, tiefviolette Färbung. Mit Kali entwickelte sich deutlich Ammoniak, wie denn auch das Aussüfswasser aus dem Niederschlage lange Zeit durch Kali nachweisbares Ammoniak aufnahm. Vier und zwanzig Stunden stehen gelassen, zeigte die wässerige Lösung unter dem Mikroscop Pilze, die jenen vollkommen ähnlich waren, die sich in gährenden Zuckerlösungen finden und viele Fermentkugeln. Nach dem Verdunsten des Tröpfchens beobachtete man zahlreiche Salmiakkrystalle, schöne Würfel von Kochsalz und Nadeln von essigsaurem Natron. Die Lösung wurde concentrirt und zum Krystallisiren hingestellt; es krystallisirte Kochsalz und etwas essigsaures Natron. Der durch Essigsäure nicht gefällte Theil der gefaulten Galle bestand sonach aus einem geringen Antheil noch unzersetzter Galle, Kochsalz, Salmiak und essigsaurem Natron.

Der durch Essigsäure erzeugte Niederschlag wurde bei 120° C. getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen; mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben:

I. 0,378 Grm. Substanz 1,005 CO_2 und 0,333 HO.
II. 0,219 „ „ 0,586 „ „ 0,1945 „

Hieraus berechnet sich (C = 75), folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	72,51	72,97
Wasserstoff	9,78	9,86
Sauerstoff	17,71	17,17
	100,00	100,00.

Aehnliche Erscheinungen, wie bei der Fäulnifs der Rindsgalle selbst, traten bei der sich selbst unter gleichen Bedingungen überlassenen, mit Darmschleim versetzten Lösung von gallensaurem Natron auf. Die Gährung begann hier unter Entwicklung des mehrerwähnten ambraartigen Geruches nach ungefähr zwei bis drei Tagen; bald darauf fing die Lösung an, sich zu trüben und es bildete sich auch hier an der Oberfläche ein infusorielles, sich beständig erneuerndes Häutchen, zugleich ging der Moschusgeruch in einen sehr unangenehmen, ekelhaften über. Ungefähr 10—12 Tage blieb die Reaction der Flüssigkeit schwach alkalisch und Essigsäure erzeugte darin keine Fällung, *dann aber trat mit einem Male eine deutlich saure Reaction auf und mit dieser Fällung durch Essigsäure.* Nachdem diese saure Reaction einige Tage lang gedauert hatte, ging sie wieder in eine alkalische über. Der Geruch, den ich mit nichts besser zu vergleichen wüfste, als mit der verdorbenen Milch, war nun sehr intensiv geworden und auch die Pilzbildung hatte sehr zugenommen.

Es wurde nun die mit Wasser verdünnte Lösung filtrirt und durch Essigsäure vollständig ausgefällt; der weifse, pflasterartige Niederschlag, der ebenfalls wieder in der Wärme weich und knetbar blieb, mit oft erneuertem Wasser, welches er milchig trübte, gut durchgeknetet und nachdem er starr und pulverig geworden war, auf einem Filter noch so lange mit Wasser ausgewaschen, als dieses mit Kali Ammoniak zu erkennen gab: dann wurde er getrocknet, nochmals in Alkohol gelöst, entfärbt, wieder zur Trockne gebracht und zu Pulver zerrieben. Dieser Niederschlag besafs dieselben Eigenschaften, wie der frühere und erwies sich auch durch die Elementaranalyse als derselbe Körper, denn bei 120° C. getrocknet und mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben:

0,293 Grm. Substanz 0,784 CO_2 und 0,268 HO,

also in 100 Theilen:

Kohlenstoff	72,97
Wasserstoff	10,16
Sauerstoff	16,87
	100,00.

Die Substanz in verdünnter Kalilauge gelöst und mit Essigsäure wieder gefallt, behält ihre Zusammensetzung bei, denn :

0,294 Grm. Substanz gaben, bei 120° C. getrocknet und mit chromsauren Blei verbrannt :

0,780 CO_2 und 0,268 HO, also in 100 Theilen :

Kohlenstoff	72,37
Wasserstoff	10,12
Sauerstoff	17,51
	100,00.

Die von dem durch Essigsäure fällbaren Körper befreite Flüssigkeit wurde zur Trockne eingedampft und mit starkem Alkohol ausgezogen; es blieb der gröfste Theil ungelöst als eine gelbliche Masse zurück, die schon dem freien Auge krystallinisch erschien. Mikroscopisch untersucht, bestand sie aus sehr schönen Taurinkrystallen. Diese Masse wurde nun in Wasser gelöst, die schaumige Lösung filtrirt, concentrirt und zum Krystallisiren hingestellt. Es schossen schöne, grofse, wasserklare Prismen von Taurin an, die durch nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten wurden. Durch weiteres Concentriren der Mutterlauge konnten noch mehr Krystalle erhalten werden. In dem, was der Alkohol gelöst hatte, fand sich, nebst essigsaurem Natron, eine geringe Menge unzersetzter Galle und die in Alkohol löslichen Salztheile der Galle (Kochsalz). Unter dem Mikroscop konnten ferner darin nach dem Verdunsten zahlreiche Salmiakkrystalle wahrgenommen werden und von der Gegenwart des Ammoniaks konnte man sich aufserdem noch durch seine Entwicklung auf Zusatz von Kali leicht überzeugen.

Die angegebene Methode zur Gewinnung des Taurins halte ich für die allereinfachste und bequemste unter den bis nun

bekannten. Durch Sieden der Galle mit Salzsäure bekömmt man immer neben dem Taurin Kochsalz ins Spiel, welches von Ersterem dann erst auf mechanische Weise getrennt werden mufs. Ueberläfst man Galle, wie sie aus der Blase kömmt, der Gährung, so bleibt, wenn man die gefaulte und eingedampfte Galle mit Alkohol auszieht, das Taurin beim Schleim zurück, wird von diesem gleichsam eingehüllt und kann, da durch Wasser immer auch viel Farbstoff etc. gelöst wird, erst durch oftmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden: die Methode Gmelin's ist an und für sich schon viel umständlicher.

Will man daher schöne, grofse Taurinkrystalle in möglichst grofser Menge und ohne Mühe erhalten, so genügt es, eine wässerige Lösung von gereinigter Galle, mit etwas Darmschleim oder dergleichen versetzt, so lange sich selbst zu überlassen, *bis deutlich saure Reaction eingetreten* ist, dann mit Essigsäure zu fällen, das nicht Gefällte zur Trockne zu bringen und den Rückstand mit Alkohol von 90° auszuziehen. Das zurückbleibende Taurin bedarf nur einmaligen oder höchstens zweimaligen Umkrystallisirens zu seiner Reindarstellung.

Viel langsamer treten die Gährungserscheinungen bei der reinen Gallenlösung ohne Schleimzusatz auf, waren im Uebrigen aber genau dieselben. Das infusorielle Häutchen bildete sich darin erst nach langem Stehen und auch die sauere Reaction erschien viel später. Auffallend beschleunigt wird die Zersetzung einer solchen Flüssigkeit durch Zusatz eines Theils des infusoriellen Gebildes einer andern schon in Gährung begriffenen Galle, welches sonach hier offenbar als *Ferment* wirkt. Dasselbe bewirkt eine kleine Menge von Gallenblasenschleim oder Darmschleim.

Ueberblicken wir nun die Erscheinungen der freiwilligen Zersetzung der Rindsgalle, die offenbar unter dem Einflusse des als Ferment vorhandenen, sich zersetzenden Schleims vor sich geht, so begegnen wir drei Producten derselben: 1) einer

harzartigen, in Wasser unlöslichen, stickstofffreien Säure von gleichen Eigenschaften und gleicher Zusammensetzung mit Demarçay's *Choloïdinsäure*, die statt der früheren, der Gallensäure nämlich, mit Natron in Verbindung tritt und aus dieser durch eine stärkere Säure ausgeschieden werden kann; 2) einem neutralen stickstoffhaltigen, schwefelreichen, leicht krystallisirbaren Körper : dem *Taurin* und 3) *Ammoniak*.

Dieselben Producte waren es aber, die Demarçay bei längerer Behandlung der Galle mit Salzsäure fand, und dann auch Theyer und Schlosser, nach Einwirkung von Oxalsäure auf Galle begegneten. Dafs es der von Demarçay *Choleïnsäure*, von Liebig *Gallensäure* und von Berzelius *Bilin* genannte Körper, jedenfalls der Hauptbestandtheil der Galle, sey, der sich in diese Stoffe zerlegt, ist schon von Demarçay dargethan worden, und wir stofsen somit hier auf eine Erscheinung, die weder für die Physiologie, noch für die Frage von der chemischen Constitution der Galle bedeutungslos erscheint, eine Erscheinung, die in der organischen Chemie keineswegs vereinzelt dasteht, sondern der Analogien genug findet.

So wie nämlich die Gallensäure durch ganz verschiedene Agentien, durch verdünnte Säuren und durch die Gallengährung, unter dem Einflusse des als Ferment wirkenden Gallenblasenschleims, in Choloïdinsäure, Taurin und Ammoniak zerfällt, so zersetzt sich der Harnstoff, ein anderer nicht minder wichtiger organischer Körper, durch Einwirkung starker *Säuren sowohl*, als auch durch die *Gährung*, mit Beihülfe des Blasenschleims in *Kohlensäure* und *Ammoniak*, und in ähnlicher Weise verwandelt sich das *Stärkmehl* in *Dextrin* und *Stärkezucker*, sowohl durch das Diaptas, als auch durch verdünnte Mineralsäuren.

Die gleiche Zersetzung der Galle durch die verschiedensten Agentien, ist ein Grund mehr für die Ansicht Jener, die die Constitution der Galle für eine einfache, und die Gallensäure für einen einfachen, wohl charakterisirten Körper halten.

Das Hauptproduct der Gallengährung, in *Bezug auf Menge*, bildet immer die *Choloïdinsäure*. Bei einem quantitativen Versuche erhielt ich von 20 Grm. gallensauren Natrons auf diese Weise ungefähr 14 Grm. als Choloïdinsäure und 3 Grm. als Taurin wieder. Das Verhältnifs der Menge des Taurins zu jener der Choloïdinsäure war sonach beiläufig wie 1 : 5.

Nachdem ich auf diese Weise wenigstens die erste Phase der freiwilligen Zersetzung der Ochsengalle für erledigt hielt, führte mich der Zufall auf eine Beobachtung, die in mehr wie einer Beziehung interessant und ganz geeignet ist, der Ansicht über die einfache Zusammensetzung sowohl, als über die einfache Zersetzung der Galle, eine neue Stütze zu verleihen.

Ich überliefs nämlich zu Ende des vorigen Sommers den Inhalt von sieben bis acht Gallenblasen in einem Zuckerglase, unter Luftzutritt, sich selbst, lediglich in der Absicht, um nach mehreren Monaten nachzusehen, welche weitere Veränderungen sich eingestellt hätten, und um vielleicht auch nebenbei Taurin zu gewinnen. Da ich das verdunstende Wasser zu erneuern aus anzugebenden Gründen verhindert war, so wählte ich zum Aufbewahrungsort den Laboratoriumskeller, wo in diesen Monaten (September und October) die Temperatur wohl kaum über 10 bis 12° gestiegen seyn mochte. Bald darauf trat ich eine Reise an und bekam die Galle erst mit Anfang des Winters, also nach ungefähr drei Monaten, wieder zu Gesicht.

Die Flüssigkeit war nun ganz mifsfarbig geworden, membranöse, gelbliche, infusorielle Gebilde bedeckten ihre Oberfläche, sowie die Wände des Gefäfses; sie verbreitete einen heftigen, ammoniakalischen Fäulnifsgeruch, und ihre Reaction war deutlich alkalisch. Als sie zur Trockne gebracht und mit starkem Alkohol ausgezogen wurde, blieb auch hier Taurin zurück; die alkoholische Lösung wurde nun ganz behandelt wie oben. Die erste *neue* Erscheinung war aber folgende : Der gesammelte Aether, mit dem die Galle längere Zeit geschüttelt wurde, setzte

nämlich Krystalle ab, die sich, so weit als es die Untersuchung einer so unbedeutenden Menge erlaubte, wie *Cholsäure* verhielten. In der wässerigen Gallenlösung brachte auch hier Essigsäure einen reichlichen Niederschlag hervor, der sich im Anfange als ein ölartiges Liquidum von gelbbrauner Farbe am Boden des Gefäfses sammelte, bald darauf aber auf dem warmen Ofen starr und pulverig wurde, in einen grobkörnigen Zustand überging und dann auch in kochendem Wasser nicht mehr schmolz. Dieser Niederschlag, wie oben behandelt, löste sich in kaltem Alkohol nur sehr schwer, und ich liefs ihn defshalb mit Alkohol bei gelinder Wärme auf einem Ofen, um seine Lösung zu beschleunigen, stehen. Wie erstaunt war ich aber, als ich des andern Morgens Alles in eine *krystallinische Masse* verwandelt fand, an deren Oberfläche die nadelförmigen Krystalle seidenglänzend und büschelförmig beisammen standen. Die Masse wurde einigemale mit kleinen Mengen kalten Alkohols ausgewaschen, zwischen Fliefspapier gepreſst, in erwärmtem Alkohol gelöst, filtrirt und umkrystallisirt; auf diese Weise wurde eine grofse Menge von tetraëderähnlich aussehenden, schönen Krystallen erhalten, die durch nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein dargestellt wurden. Aus der Mutterlauge konnten bis nahe an den letzten Tropfen immer noch Krystalle erhalten werden.

Prof. von Kobell hatte die Gefälligkeit, die Krystalle, so weit es anging, krystallographisch zu bestimmen. Sie gehören zum quadratischen System. Es erscheint gewöhnlich eine Quadratpyramide mit den Flächen des diagonalen Prisma's, letztere sehr klein als Abstumpfung der Randecken. Die Winkel der Pyramide sind annähernd 117° (Scheitelkantenwinkel) und 95°30 (Randkantenwinkel).

Die Krystalle sind wasserklar, durchsichtig, werden aber an der Luft in Kurzem undurchsichtig; sie lassen sich leicht zu einem blendendweifsen, stäubenden, elektrischen Pulver zerreiben, sie besitzen einen intensiv bittern, hintenher süfslichen

Geschmack, lösen sich fast gar nicht in Wasser, wenig in Aether, schwer in kaltem, aber leicht in warmem Alkohol, in Kali und Ammoniak lösen sie sich leicht und vollständig. Sie reagiren in der alkoholischen Lösung deutlich sauer und treiben in der Kälte schon Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien. Sie schmelzen weit über 100° *und verlieren bei 115 — 120° C. noch Wasser.* Mit Natronkalk geglüht, geben sie kein Ammoniak und sind schwefelfrei; auf dem Platinblech erhitzt, bräunen sie sich, schmelzen unter Ausstofsung von angenehm, weihrauchähnlich riechenden Dämpfen und hinterlassen eine leicht vollständig verbrennliche Kohle.

Mit Zucker und Schwefelsäure geben sie dieselbe prächtige violettrothe Färbung, wie die Galle selbst; dasselbe gilt aber auch von rein dargestellter Choloïdinsäure; nur Taurin wird, auf diese Weise behandelt, intensiv gelb, dann braunroth.

Bei 120° C. getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen, gaben :

I. 0,433 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, 1,101 CO_2 und 0,389 HO.

II. 0,261 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, 0,666 CO_2 und 0,237 HO.

Hieraus berechnet sich (C = 75) folgende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.
Kohlenstoff	69,34	69,59
Wasserstoff	9,98	10,08
Sauerstoff	20,68	20,33
	100,00	100,00.

Es ist diefs sonach jene Cholsäure, die sich bei den Versuchen von Theyer und Schlosser aus der Galle nach Behandlung derselben mit Kali bildet; dafs es aber auch dieselbe Säure ist; die Demarçay fand und Dumas analysirte, läfst sich auf einfache Weise zeigen; ich habe bereits erwähnt,

dafs ich beobachtete, dafs die Cholsäure bei 100° C. nicht alles Wasser verliert, sondern zwischen 115—120° C. noch welches weggeht. Die zur Analyse I. dienende Substanz wurde daher von mir zuerst bei 100° C. so lange getrocknet, bis sie bei dieser Temperatur kein Wasser mehr verlor, ihr Gewicht notirt und dann erst bei 120° C. getrocknet. Bei 100° C. getrocknet wog die Substanz 0,439; berechnet man die procentische Zusammensetzung nach dieser Menge Substanz und zwar nach dem Atomgewicht des Kohlenstoffs, wie es zu Dumas's Analyse Anwendung fand (76,437), so erhält man ähnliche Zahlen, wie Dumas und Demarçay.

Höchst wahrscheinlich ist das über 100° C. weggehende Wasser Constitutionswasser, wie viel an Atomen es aber entspricht, mufs bis zu einer definitiven Feststellung der wichtigen Formel der Cholsäure durch ein genaues Studium der cholsauren Salze dahingestellt bleiben.

Taurin, *Cholsäure* und *Ammoniak* waren in diesem Falle die Hauptproducte der Zersetzung, die ein neuer Beweis ist für die Richtigkeit des Satzes, dafs Mischungsveränderungen organischer Stoffe durch chemisch sehr verschiedene Agentien verursacht werden können. Cholsäure und Ammoniak erhielten Demarçay, Theyer und Schlosser bei der Zerlegung der Galle durch Aetzkali und dieselben Producte mit Taurin entstanden durch die Fäulnifs der Galle. Dafs das Auftreten der Cholsäure eine fortgeschrittene Periode der Gallengährung bezeichnet, kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen und Alles deutet sogar darauf hin, dafs dieser Vorgang ein sehr einfacher sey und die Cholsäure durch eine weitere Metamorphose *zunächst aus der Choloidinsäure* entstehe. In der That, entwickeln wir aus den Analysen der Choloidinsäure und Cholsäure die relative Atomenzahl der darin enthaltenen Elemente, empirische Formeln, so erhalten wir auf eine gleiche Atomenzahl des Kohlenstoffs in beiden Säuren, für die Cholsäure ein Mehr von Wasserstoff und

Sauerstoff fast in dem zur Wasserbildung geeigneten Verhältnisse, ob nun aber eine Verwandlung der Choloïdinsäure in Cholsäure durch blofse Wasseraufnahme stattfindet, mufs vor der Hand noch dahingestellt bleiben, gewifs aber ist es, dafs durch die Vergleichung der relativen Atomzahlen eine Metamorphose *durch blofse Wasseraufnahme* nicht unmöglich, ja sogar wahrscheinlich erscheint. Von der von mir dargestellten Choloïdinsäure und Cholsäure wurden die Silbersalze nach den von Theyer und Schlosser bei der Darstellung des choloïdinsauren Silberoxyds befolgten Methode dargestellt.

Das *choloïdinsaure Silberoxyd*, ein röthliches Pulver, verhielt sich so, wie es Theyer und Schlosser angeben, in Bezug auf Löslichkeitsverhältnisse; 0,429 Grm. Substanz aber gaben 0,065 Silber = 16,49 pC. Silberoxyd, wonach sich das Atomgewicht der Säure zu 7468 . . . berechnet. *Vom cholsauren Silberoxyd* gaben 0,372 Grm. Substanz 0,071 Silber = 20,49 Silberoxyd, wonach das Atomgewicht der Säure 5630 wäre. Diese Zahlen stimmen jedoch nicht mit den von Theyer und Schlosser erhaltenen und es scheint hier das stattzufinden, was Redtenbacher bei der Untersuchung der choloïdsauren Salze beobachtete, eine Zerlegung nämlich beim Auswaschen mit Wasser, so dafs ein länger ausgewaschenes Salz ein kleineres Atomgewicht giebt, als ein kürzere Zeit gewaschenes und umgekehrt.

Schliefslich erwähne ich die ebenfalls mit Redtenbacher's Beobachtungen im Zusammenhang stehende Thatsache, dafs ich eine Probe einer reinen Gallenlösung, die nahe an dreiviertel Jahre in einem bei mäfsiger Temperatur erhaltenen Locale, unter zeitweiser Erneuerung des verdunstenden Wassers stehen geblieben war, nach Verlauf dieses Zeitraumes stark sauer reagirend und etwas säuerlich riechend fand. Ich destillirte, sättigte das saure Destillat mit kohlensauren Natron und verdampfte; der

Rückstand mit Schwefelsäure übergossen, entwickelte deutlich den Geruch nach *Essigsäure*, durch Destillation des Rückstandes mit Schwefelsäure erhielt ich in der Vorlage *Essigsäure*.

II. *Untersuchungen über die chemische Constitution der Menschengalle.*

So zahlreiche und gründliche Arbeiten wir über die Rindsgalle besitzen, so wenig ist bisher noch für das Studium der Menschengalle im Allgemeinen gethan worden. Der Grund hiervon liegt zunächst in den vielen, solchen Untersuchungen sich entgegenstellenden Schwierigkeiten, die theils in der geringen Menge dieses Secrets, theils in der Schwierigkeit begründet sind, dasselbe ganz frisch unmittelbar nach dem Tode zu erhalten. Dieselben Hindernisse, wozu sich noch locale gesellten, tragen auch die Schuld, wenn meine Untersuchungen zu minder vollständigen Resultaten führten, als ich es wohl gewünscht hätte.

Die Aufgabe, die ich mir gestellt hatte, war eine definitive Erledigung der Frage über die Zusammensetzung der Menschengalle und namentlich wollte ich ermitteln, ob die Constitution der Menschengalle dieselbe sey, wie jene der Rindsgalle.

Wenn wir die Analyse der Menschengalle von Thénard, Gmelin, Fromherz und Guggert durchgehen, so finden wir, dafs diese Chemiker bei ihren Untersuchungen im Wesentlichen dieselben Stoffe in der Menschengalle fanden, wie in der Rindsgalle, nur fand Thénard in der Menschengalle kein Picromel, sondern nur Gallenharz und Gmelin, wie auch Fromherz und Guggert, konnten darin kein Taurin entdecken. Seither glaubte man sich zur Annahme die Menschengalle sey ähnlich zusammengesetzt wie die Rindsgalle, um so mehr berechtigt, als vielfältige Analysen wo nicht Gleichheit, doch grofse Aehnlichkeit der Zusammensetzung aller hauptsächlichsten thierischen Flüssigkeiten und namentlich des Blutes bei den höheren Wirbelthieren dargethan hatten. Wenn man dagegen die Constitution

des Harns der Pflanzenfresser einwendet, so ist darauf zu erwiedern, dafs, wenn man den Harnstoff als den wesentlichen Bestandtheil des Harns ansieht, dieser auch im Harn der kräuterfressenden Thiere und zwar in überwiegender Menge zugegen ist und seit Liebig im normalen menschlichen Harn ebenfalls die Hippursäure nachgewiesen hat, hat selbe aufgehört, dem Harn der Herbivoren eigenthümlich zu erscheinen und es bleibt sonach als Charakteristicum für den Harn der erwähnten Thiere nur die Abwesenheit der Harnsäure und die Gegenwart der durch ihre Nahrung bedingten kohlensauren Alkalien.

Vor Kurzem aber trat Kemp gegen die allgemeine Ansicht auf, und suchte auf elementar-analytischem Wege darzuthun, dafs die Menschengalle eine andere Zusammensetzung habe, wie die Rindsgalle. Die zu seiner Untersuchung dienende Menschengalle wurde unmittelbar aus der Gallenblase in Alkohol fliefsen gelassen und dadurch der Schleim gefällt; von diesem abfiltrirt, wurde die alkoholische Gallenlösung im Wasserbade zur Trockne abgeraucht, zu Pulver gerieben und um die Fette zu entfernen, mit Aether behandelt, dann wieder getrocknet, gepulvert und der Elementaranalyse unterworfen. Er erhielt nach Abzug des anorganischen Theils, also für den electronegativen Körper in der Galle, 68,4 und 68,3 C, 10,13 und 10,00 H, 3,44 und 3,50 N, während nach seiner Analyse die Gallensäure aus der Rindsgalle 64,60 C und 9,62 H enthielt, woraus sich ein + von 4 pC. C und nahe ½ pC. H für die Menschengalle ergäbe.

Es liegt aber am Tage, dafs diese Analysen die Frage nicht entscheiden können, denn einmal hatte Kemp die Galle nicht entfärbt und bei dem grofsen Reichthum der Menschengalle an Farbstoffen mufste das Resultat seiner Analysen durch diesen Umstand nothwendigerweise bedeutend modificirt werden und anderseits war es sehr möglich, dafs die Galle, welche er analysirte, bereits zersetzt und ein Gemenge von gallensaurem und choloïdinsaurem Natron war. Bei der grofsen Zersetzbar-

keit der Galle und bei dem Umstande, dafs man die Menschengalle immer erst einige Zeit nach dem Tode zur Untersuchung bekommt, erschien es von vornherein schon schwer, die Frage auf diese Weise zur entscheidenden Erledigung zu bringen und auch ich sollte diefs fühlen.

Um zu ermitteln, ob die Resultate, welche Kemp erhielt, richtige und constante seyen, versuchte ich vor Allem, die Galle nach der von Theyer und Schlosser bei der Rindsgalle befolgten Methode rein darzustellen. Die Gallenblase eines an Apoplexie Verstorbenen wurde zu diesem Ende an ihrem Grunde geöffnet, die Galle in ein Cylinderglas fliefsen gelassen und sogleich mit Alkohol von 90° gut umgeschüttelt; es wurde so lange Alkohol zugesetzt, als das Filtrat durch Alkohol noch getrübt wurde. Der mit Farbstoff gefällte Schleim wurde auf einem Filter gesammelt, gut mit Alkohol ausgewaschen und das Filtrat mit gut ausgewaschener, frisch geglühter Thierkohle vollständig entfärbt. Der Alkohol wurde abdestillirt und die entfärbte Galle nun zur Entfernung der Fette so lange mit kleinen Portionen Aether geschüttelt, als letzterer noch etwas aufnahm; die so gereinigte Galle stellte eine schwach gelblich gefärbte, in Wasser und Alkohol lösliche, in der wässerigen Lösung schäumende, in der Wärme und schon bei gewöhnlicher Temperatur sich erweichende, äufserst hygroscopische Masse von wachsartiger Consistenz und intensiv bitterem, hinterher süfslichem Geschmacke dar. Ungeachtet aber die Menge der zur Darstellung verwendeten Galle 90 Grm. betragen hatte, war die Ausbeute an reiner Galle so gering, dafs nicht im Entferntesten an eine Elementaranalyse gedacht werden konnte.

Die wässerige Lösung reagirte vollkommen neutral, wie ich denn überhaupt diese Gelegenheit ergreife, um zu bemerken, dafs ich bei meinen sehr zahlreichen Untersuchungen (nahe an 150) die Menschengalle gewöhnlich vollkommen neutral gefunden habe, mich übrigens auch von der alkalischen Reaction

der Ochsengalle nicht überzeugen konnte, — und verhielt sich gegen Reagentien ganz so, wie das von Theyer und Schlosser dargestellte gallensaure Natron. Durch Essig- und Oxalsäure wurde sie nicht gefällt, wohl aber nach einiger Zeit durch Salzsäure und gleich durch Bleizucker, Bleiessig, salpetersaures Silber etc.

Nachdem ich mich sonach überzeugt hatte, dafs sich auf diesem Wege nichts Entscheidendes erwarten lasse, entschlofs ich mich, die Galle von mehreren Individuen zu sammeln und daraus das gallensaure Natron rein darzustellen. Jede Galle wurde sogleich, wie ich sie erhielt, mit Alkohol behandelt, dadurch den Schleim entfernt und die alkoholischen Lösungen gesammelt. Nachdem in dieser Weise ungefähr 20 Gallen, worunter nur solche, die noch keine Spur von Zersetzung gezeigt hatten, vereinigt worden waren, wurde in gleicher Art wie oben zu Werke gegangen. Ich erhielt eine nicht unbedeutende Menge, ungefähr 2—3 Grm., eines nur schwach gelblichen, bitterschmeckenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, in der wässerigen Lösung durch Essig- und Oxalsäure nicht fällbaren, vollständig neutral reagirenden Rückstandes. In starkem Alkohol gelöst, liefs er nach kurzer Zeit ein reichliches Sediment fallen, welches sich durch die mikroscopische Untersuchung sowohl, als auch durch die chemische als Kochsalz auswies. Bald überzeugte ich mich, dafs das Trocknen dieser Substanz im Luftstrom eine Unmöglichkeit sey und sie wurde defshalb unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht; hier blähte sie sich, nachdem die Luft ausgepumpt worden war, auf, liefs viel Wasser fahren und nachdem diefs einige Male wiederholt worden war, konnte die Substanz allerdings gepulvert werden, erwies sich aber im höchsten Grade hygroscopisch, denn auch nach vierzehn Tagen und drei Wochen zog sie während des immer äufserst rasch ausgeführten Pulverns so schnell neue Feuchtigkeit an, dafs einzelne Theilchen immer wieder zerflossen und auch das am Pistill

haften gebliebene in *wenig Secunden* flüssig geworden war. Es war vorauszusehen, dafs, wenn auch das Anziehen von Feuchtigkeit während des Wägens durch Vernahme desselben in einem gut verschlossenen Gefäfse verhindert werden konnte, ein Anziehen von Feuchtigkeit während des Ausschüttens der Substanz und der *Mischung* unabwendbar war. Sonach erschien der Versuch einer Verbrennung mehr als gewagt. Nach reiflicher Erwägung änderte ich daher abermals meinen Plan und entschlofs mich, den electronegativen Körper in der Galle zu isoliren, namentlich, weil ich dadurch die den hygroscopischen Zustand gewifs sehr begünstigenden Salze aufser das Spiel bekam.

Die Substanz wurde wieder in Wasser gelöst, wobei es sich zeigte, dafs sie noch neutral reagirte und durch organische Säuren nicht gefällt wurde. Die wässerige Lösung wurde nun durch Bleiessig ausgefällt, der teigartige, knetbare, pflasterartige Niederschlag gut ausgewaschen, in erwärmtem Alkohol gelöst, filtrirt und durch das Filtrat so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis alles Blei gefällt war. Die Lösung vom Schwefelblei abfiltrirt und ruhig hingestellt, schied noch Schwefel ab, wurde davon getrennt und genau nach Theyer und Schlosser's Angabe im Wasserbade, wo die Temperatur 60° keinesfalls überstieg, abgedampft. Trotz dieser Vorsichtsmafsregeln aber löste sich der Rückstand nicht mehr klar in Wasser, sondern milchig, und es hatte während der Operation die Galle, die sich im Uebrigen vollkommen gleich der Rindsgalle verhielt, eine Zersetzung eingegangen. Das milchig trübe Wasser gekocht, schied am Grunde des Gefäfses harzartige Tröpfchen ab und wurde dann klar. Von ersterem abgegossen und abgedampft, hinterliefs es einen sehr unbedeutenden Rückstand, der sich im Allgemeinen wie Gallensäure verhielt. Das in Wasser Unlösliche aber wurde mit Alkohol von 90° behandelt; es löste sich der gröfste Theil, nur ein körniges Pulver blieb zurück, welches, unter dem Mikroscop betrachtet, aus sehr kleinen, krystallinisch aussehenden

Körnchen, die aber keineswegs die Nadelform des Taurins besafsen, bestand. In Wasser waren sie löslich, zu einer näheren Untersuchung aber war ihre Menge zu gering. Der in Alkohol lösliche Theil aber, bei Weitem der Beträchtlichste, *verhielt sich vollkommen wie Choloïdinsäure*, er wurde in Alkohol gelöst, filtrirt, nochmals mit Thierkohle entfärbt, zur Trockne gebracht, was, da die Substanz nicht sehr hygroscopisch erschien, mit keinen Schwierigkeiten verbunden war, gepulvert und der Elementaranalyse unterworfen.

Bei 120° C. getrocknet, gaben :

0,191 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,507 CO_2 und 0,175 HO.

Hieraus berechnet sich (C = 75) folgende procentische Zusammensetzung :

Kohlenstoff	72,39
Wasserstoff	10,15
Sauerstoff	17,46
	100,00.

Es war sonach unzweifelhaft Choloïdinsäure und derselbe Körper, der bei der Zersetzung der Rindsgalle eine so grofse Rolle spielt. Denselben Körper erhält man aber auch, wenn man Menschengalle mit Salzsäure längere Zeit im Sieden erhält. Die Erscheinungen sind hierbei genau dieselben, wie sie Demarçay bei gleicher Behandlung der Rindsgalle beobachtete; wenn aber alle Choloïdinsäure abgeschieden ist, so erhält man, wenn die überstehende Flüssigkeit concentrirt worden ist, eine reichliche Krystallisation von Kochsalz und die Mutterlauge mit Alkohol übergossen, scheidet ein körniges Pulver ab, welches unter dem Mikroscope gerade so aussieht und sich gerade so verhält, wie das obenerwähnte, bei der versuchten Darstellung der Gallensäure beobachtete. Einigemale bei meinen zahlreichen Versuchen mit Menschengalle, fand ich die Galle sauer reagirend;

wurde solche Galle durch Alkohol von Schleim befreit und das alkoholische Filtrat zur Trockne gebracht, wieder in Wasser gelöst und Essigsäure zugesetzt, so entstand ein pflasterartiger Niederschlag von Choloïdinsäure. Im Rückstande des durch Essigsäure ausgefällten Theils der Gallenlösung entdeckte ich, nach Behandlung desselben mit Alkohol, einigemale schöne prismatische Krystalle, sich wie Taurin verhaltend, immer aber Ammoniak.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen ergiebt sich unzweifelhaft, dafs die Zersetzung der Menschengalle eine ähnliche ist, wie jene der Rindsgalle, und dafs dabei als Hauptproduct derselbe Körper auftrete. Allerdings gebe ich zu, dafs das Ergebnifs der mikroscopischen Untersuchung allein nicht hinreicht, auf unzweifelhafte, jeden Einwand unmöglich machende Weise die Gegenwart des Taurins, und somit eine vollkommen gleiche Zersetzung der Galle darzuthun; allein bei der Gegenwart von zwei Factoren, der Choloïdinsäure und des Ammoniaks, dürfte es wohl erlaubt seyn, den dritten zu erschliefsen, wenn dieser Schlufs namentlich auch noch durch die mikroscopische Untertersuchung, wie es hier der Fall ist, eine weitere Unterstützung erhält, und ich halte sonach eine, wo nicht gleiche, doch sehr ähnliche Zusammensetzung der Menschen- und Rindsgalle für mehr als wahrscheinlich, und bin der festen Ueberzeugung, dafs Kemp's Resultate ihren Grund darin finden, dafs er einerseits die Galle nicht entfärbte und andererseits Galle analysirte, die ein Gemenge von choleïnsaurem und choloïdinsaurem Natron war.

Ueber die Zusammensetzung des Gallenblasenschleims.

Der Gallenblasenschleim ist es, welcher sowohl der Rindsgalle, als auch der Menschengalle die zähe, fadenziehende Beschaffenheit verleiht, und aus dem der zuletzt aus der Gallenblase fliefsende dickliche Theil gröfstentheils besteht. Dieser Schleim zeigt ganz dasselbe Verhalten wie gewöhnlicher Schleim,

und zeichnet sich nur dadurch aus, dafs er unter dem Mikroscop keine Schleimkörperchen zeigt, eine Eigenschaft, die er übrigens mit dem normalen Harnblasenschleim theilt. Durch verdünnte Säuren, sowie durch Alkohol, wird er gefällt. Im Wasser quillt der gefällte auf und löst sich darin zum Theil wieder. Dieser Schleim wird von der, eigenthümliche anatomische Verhältnisse, zeigenden Schleimhaut der Gallenblase abgesondert. Blondlot*) suchte zwar zu zeigen, dafs die Galle eine *wesentlich* schleimige Flüssigkeit und die die Gallenblase nach innen auskleidende Membran durch ihren anatomischen Bau zur Schleimsecretion nicht geschickt sey; durch eine gleich mitzutheilende Beobachtung aber wird Blondlot's an und für sich schon nicht sehr haltbare Ansicht schlagend widerlegt. Kemp analysirte den Schleim aus der Rindsgalle, befolgte aber dabei ein Verfahren, welches richtige Resultate kaum erwarten liefs. Er entwickelte aus seinen Analysen eine Formel, wonach dieser Schleim Pr + 3 At. aq. wäre. Diese Formel entspricht der von ihm selbst gefundenen procentischen Zusammensetzung keineswegs.

Der Zufall gab mir Gelegenheit, menschlichen Gallenblasenschleim in gröfstmöglichster Reinheit, d. h. frei von allen Farbstoffen, zu erhalten, denn eine jedenfalls unbedeutende Beimengung von Epithelien war auch hier nicht zu verhindern.

Im August 1844 erhielt ich die Gallenblase von einem an Apoplexie plötzlich verstorbenen, ungefähr 60jährigen Weibe, 36 Stunden nach erfolgtem Tode zugesendet. Das Individuum war in das allgemeine Krankenhaus zu München mit allen Erscheinungen von *Apoplexia cerebri* sterbend überbracht worden. Bei der Section ergaben sich apoplektische Heerde im Gehirn, und eine icterische Färbung nicht nur der allgemeinen Decke, sondern der organischen Gewebe überhaupt. Von anamnetischen Momenten

*) Traité analytique de la digestion. Paris 1843.

konnte man durch Angehörige nur ermitteln, dafs die Person sich früher immer ziemlich wohl befunden habe und dem Genusse geistiger Getränke, insbesondere des Branntweins, ergeben gewesen sey.

Die Gallenblasenhäute waren sehr verdickt und im Blasenhalse fühlte man einen harten, rundlichen Körper, der sich bei Eröffnung der Blase als ein taubeneigrofser, ovaler, an beiden Polen grünlicher, in der Mitte gelber Gallenstein von warzig-drusiger Oberfläche auswies. Dieser Stein war so fest in den Blasenhals eingezwängt, dafs dadurch der *Ductus cysticus* vollkommen verschlossen und der Durchgang von Galle geradezu unmöglich erschien. In der Gallenblase selbst fanden sich ungefähr 5 Grm. einer dickflüssigen, weifsgelblichen Masse, die mit Nasenschleim die gröfste Aehnlichkeit besafs, nur mit grofser Mühe, ihrer Zähigkeit wegen, aus der Blase entfernt werden konnte und sich überhaupt ganz wie Schleim verhielt. Sie wurde zur Trockne gebracht und stellte dann eine spröde, leicht zu pulvernde Masse dar, die in Wasser und Alkohol fast ganz unlöslich war. Mit Alkohol und Aether zu wiederholten Malen ausgekocht, gab sie an diese beiden Lösungsmittel nur ganz unbedeutende Spuren von Fetten ab, erwies *sich aber frei von aller Gallenbeimischung.* Das so dargestellte, schön weifse Pulver, wurde bei 120° getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen.

0,255 Grm. Substanz gaben 0,009 Grm. Asche = 3,53 pC. (gröfstentheils kohlensaurer Kalk).

0,228 Grm. Substanz (nach Abzug der Asche) gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,432 CO_2 und 0,145 HO.

0,260 Grm. Substanz (nach Abzug der Asche) gaben 0,545 Grm. Platinsalmiak.

Hieraus berechnet sich (C = 75) folgende procentische Zusammensetzung :

Kohlenstoff	51,68
Wasserstoff	7,06
Stickstoff	13,22
Sauerstoff	28,04
	100,00.

Berechnen wir den Kohlenstoff nach Atomgewicht 75,854, so erhalten wir Kohlenstoff 52,10, was mit der von Kemp gefundenen Zahl stimmt. Bis auf ein unbedeutendes Plus von Stickstoff, das jedenfalls der Beimengung von Epithelien zuzuschreiben, ist dieſs aber auch die Zusammensetzung, die Scheerer für reinen flüssigen Schleimstoff gefunden hat *).

III. *Beobachtungen über Schweinsgalle.*

Schon Thénard war es bekannt, dafs die Schweinsgalle durch Säuren, selbst durch Essig, schnell und gänzlich zersetzt werde; er fand darin weder Picromel, noch sogenannte gelbe Substanz, noch Eiweifsstoff, sondern nur eine sehr grofse Menge Harz, Natron und einige Salze. Bei von mir angestellten Versuchen über Auflösungskräfte der Galle, machte auch ich die Bemerkung, dafs Schweinsgalle, nach Entfernung des Schleims, durch Essigsäure gefällt werde, und ich nahm mir damals um so mehr vor, bei nächster Gelegenheit ganz frische Schweinsgalle in dieser Beziehung näher zu untersuchen, als ich fand, dafs sich die Schweinsgalle im Uebrigen der Menschen- und Ochsengalle ziemlich gleich verhielt. Inzwischen theilte mir auch Dr. Pettenkofer mit, dafs er Fällung der ganz frischen Schweinsgalle durch organische Säuren beobachtet habe, und ich ging sonach ungesäumt an eine Untersuchung.

Ich verschaffte mir ganz frische, beinahe noch warme Schweinsgalle und liefs dieselbe (Inhalt von 4 — 5 Gallenblasen)

*) Diese Annal. Bd. LVII S. 196.

in ein Cylinderglas fliefsen. Sie war ziemlich dünnflüssig, hellbraun, und erst gegen das Ende von gröfseren Antheilen beigemengten Schleims fadenziehend. Ihre Reaction war vollkommen neutral, der Geschmack bitter, ohne den aromatischen Nachgeschmack der Ochsengalle und ihre Menge bei allen Exemplaren ziemlich annähernd dieselbe; sie mochte ungefähr 30 — 40 Grm. betragen. Durch Zusatz von Alkohol wurde der Schleim mit hellgelber Farbe gefällt, gerade so wie bei Menschengalle. Die vom Schleim befreite Galle wurde durch Behandlung mit Thierkohle und Aether von Farbstoffen und Fetten befreit und die so gereinigte wässerige Lösung gegen Reagentien geprüft.

Essigsäure und Oxalsäure erzeugten darin augenblicklich einen starken pflasterartigen, weifsen, harzigen Niederschlag; gegen die übrigen Reagentien verhielt sich die Lösung wie Menschen- oder Ochsengalle. Sie wurde nun mit Essigsäure ausgefällt und der Niederschlag auf passende Weise gereinigt. Er verhielt sich in der That vollkommen wie *Choloïdinsäure* und stellte ein weifses, in Wasser und Aether beinahe unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver dar, welches bei 120° C. getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen wurde.

0,297 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,788 CO_2 und 0,260 HO.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	72,36
Wasserstoff	9,72
Sauerstoff	17,92
	100,00.

Ich war nun begierig zu erfahren, ob auch Taurin aufzufinden sey; allein der durch Essigsäure ausgefällte Theil zur Trockne gebracht und mit starkem Alkohol behandelt, löste sich in diesem bis auf geringe Menge von essigsaurem Natron voll-

ständig; es war also kein Taurin vorhanden. Mit Zucker und Schwefelsäure geprüft, gab die alkoholische Lösung die der Galle eigenthümliche Färbung. Die alkoholische Lösung zur Trockne gebracht und in Wasser aufgenommen, schmeckte intensiv bitter und besafs alle Eigenschaften unveränderter Galle.

Wird die Choloïdinsäure aus der Schweinsgalle über 120° C., oder besser über 140° C. erhitzt, so schmilzt sie immer noch nicht, scheint aber in einem dem Dyslysin ähnlichen Körper verwandelt zu werden, denn auf diese Weise behandelt, gaben:

0,229 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,653 CO_2 und 0,214 HO.

Also in 100 Theilen:

Kohlenstoff	77,77
Wasserstoff	10,38
Sauerstoff	11,85
	100,00.

Das Verhältnifs der Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen ist 5 : 8, demnach dasselbe wie bei einigen Kohlenwasserstoffen.

Es fragt sich nun, wird in der Schweinsgalle das Taurin später, wird es gar nicht gebildet, oder wird es als das löslichste Product der Gallenzersetzung resorbirt und dem Organismus vielleicht auf diesem Wege ein Theil des Schwefels der umgesetzten Gebilde wieder zugeführt? Diese Fragen erscheinen mir für ein weiteres Studium der Schweinsgalle anregend genug.

Liebig's Theorie von der Fettbildung im Thierkörper und von der Rolle der Galle bei derselben, gewinnt täglich neue Anhaltspunkte. Zu solchen gehört, dafs die Hauptproducte der freiwilligen Zersetzung der Galle: *Choloïdinsäure* und *Cholsäure*, einzelne Glieder einer Kette von Stoffen zu seyn scheinen,

die den Uebergang in Fette vermittelt. *Choloïdinsäure* löst sich nicht in Wasser, wohl aber in *Alkohol*, und das Verhältnifs ihrer Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen bringt sie den Fetten schon sehr nahe; *Cholsäure* löst sich in *Alkohol und Aether*, und das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff *ist in ihr beinahe dasselbe wie bei den Fetten;* es entstehen sonach bei der Zersetzung der Galle Stoffe, die sowohl bezüglich ihrer Löslichkeit, als auch bezüglich des Verhältnisses, in dem Kohlenstoff und Wasserstoff zu einander stehen, sich mehr und mehr den Fetten nähern, und noch wesentlicher für diese Theorie ist die Entdeckung Redtenbacher's, dafs aus der Choloïdinsäure durch Oxydation dieselben fetten Säuren gebildet werden, die die Butter liefert, womit auch meine Beobachtung einer ungleich gröfseren Menge durch Aether ausziehbarer und sich wie Fettsäuren verhaltender Stoffe, bei gefaulter Galle, im Einklang steht. Bemerkenswerth bleibt es ferner, dafs der Gallenfarbstoff, oder vielmehr eine Modification desselben, das *Biliverdin*, mit einem Stoffe übereinkömmt, dem Chlorophyll, durch dessen successive Umwandlung die Bildung von *Wachs* veranlafst werden kann, und dafs meinen Beobachtungen zu Folge dieser grünfärbende Stoff gerade am häufigsten in der Galle von Kindern angetroffen wird, bei denen die Fettbildung bekanntlich eine vorwiegende ist; bemerkenswerth bleibt es endlich, dafs bei den Schweinen, Thieren, die als eigentliche Fettfabriken angesehen werden können, Choloïdinsäure schon in frischer Galle vorhanden ist.

Ueber das Berberin;

von *Th. Fleitmann.*

Vor ungefähr zehn Jahren *) veröffentlichte Hr. Hofrath Buchner in München, der Entdecker des Berberins, eine Untersuchung, worin letzteres sowohl seinen chemischen und physikalischen, als medicinischen und technischen Eigenschaften nach beschrieben und den erhaltenen Resultaten gemäfs zu der Klasse der sogenannten Untersäuren oder Farbstoffe gerechnet wurde.

Da das Material zu vorliegender Arbeit, mit der ich mich seit einigen Monaten im hiesigen Laboratorium unter Leitung des Hrn. Professors Will beschäftige, ursprünglich aus den Händen des Hrn. Buchner kommt **), so mufs ich, was die Darstellungsweise betrifft, auf die nähere Angabe desselben ***) verweisen.

Bevor ich jedoch zu den Resultaten, zu denen ich gelangte, übergehe, mag es erlaubt seyn, die Hauptpunkte aus den Resultaten des Hrn. Buchner, besonders diejenigen, die denselben zu berechtigen schienen das Berberin als Untersäure zu betrachten, in der Kürze hervorzuheben.

Die Wirkung der Säuren auf Berberinlösung ist nach Hrn. Buchner dreierlei Art.

Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzten das Berberin; erstere lieferte unter heftiger Einwirkung und stürmischer Entwickelung von Stickoxydgas als Endresultat Nichts,

*) Buchner's Repert. Bd. LII 1835.

**) Ich erhielt solches von Hrn. Merk in Darmstadt, der mir, als ich ihn um Angabe der Darstellungsweise bat, mittheilte, dafs er dasselbe von Hrn. Hofrath Buchner bezöge.

***) Buchner's Repert. Bd. LII S. 4.

als Krystalle von reiner Oxalsäure; letztere liefs bei einem gewissen Stadium der Zersetzung, bei Zusatz von Wasser, Moder fallen.

Die meisten verdünnten Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, wirkten auf Berberinlösungen wasserentziehend und schlugen das Berberin aus denselben unverändert nieder. Als Beleg dafür, dafs die Wirkung dieser Säuren die erwähnte, das niedergeschlagene Berberin reines Berberin sey, führt Hr. Buchner das ähnliche Verhalten von Berberinlösung gegen Chlorcalcium an.

Andere Säuren, wie Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure etc., lösten das Berberin gleich Wasser auf und liefsen beim Verdampfen dasselbe wieder unverändert fallen.

Eine den Säuren entgegengesetzte Wirkung hatten die Alkalien und mehrere alkalische Erden. Sie gingen mit dem Berberin dunkler gefärbte Verbindungen ein, die durch Säuren zersetzt, das Berberin wieder unverändert fallen liefsen.

So wirkte Ammoniak, Kali, Natron. Das Ammoniakberberin gab, mit Kali erwärmt, Ammoniak, und die Verbindung mit Kali liefs beim Glühen einen Rückstand von kohlensaurem Kali.

Nach der Analyse einer (eigens) gereinigten Portion Berberins und der Silberbestimmung einer Silberverbindung, die durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu Berberinlösung erhalten worden war, stellte Hr. Buchner für das Berberin die Formel : $C_{38}\ H_{18}\ N\ O_{12}$ auf, welche mit den gemachten Analysen sehr gut übereinstimmt. Die Constitution der Silberverbindung war hiernach : $C_{38}\ H_{18}\ N\ O_{12} + AgO$.

Die procentische Zusammensetzung des Berberins wäre nach jener Formel :

Kohlenstoff	61,16
Wasserstoff	5,44
Stickstoff	4,29
Sauerstoff	29,11.

Zwischen den Resultaten des Hrn. Buchner und den meinigen finden nun bedeutende Abweichungen Statt. Statt das Berberin zu den sogenannten Untersäuren zu rechnen, glaube ich mich berechtigt, es als eine der ausgesprochensten und beständigsten aller organischen Basen zu betrachten.

Zur Reinigung des von Hrn. Merk erhaltenen Berberins schien mir das Verhalten seiner Lösungen gegen Säuren, wie solches Hr. Buchner beschrieben, ein vortreffliches Mittel abzugeben. Setzte ich zu einer nicht gar zu verdünnten Lösung desselben einige Tropfen Salzsäure, so erstarrte die ganze Flüssigkeit meistens nach einiger Zeit zu einem Gewebe feiner seidenglänzender Nadeln von sehr reiner, gelber Farbe. Ich suchte die so erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist von der anhaftenden Salzsäure zu befreien, um sie alsdann der Elementaranalyse zu unterwerfen. Indessen gelang es mir selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren nicht, die Salzsäure zu entfernen. Salpetersaures Silberoxyd gab stets einen bedeutenden, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag. Das vermeinte gereinigte Berberin mufste demnach eine Verbindung mit Salzsäure seyn. Eine Chlorbestimmung, die ich von den erwähnten Krystallen machte, liefs hieran keinen Zweifel. Auf gleiche Weise, wie die salzsaure, gelang es mir, die schwefelsaure Verbindung darzustellen. Im Besitz dieser beiden Salze, sowie einer Quantität des von Hrn. Merk erhaltenen, durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigten Berberins, gedachte ich nun die von Hrn. Buchner aufgestellte Formel und procentische Zusammensetzung zu controlliren. Merkwürdiger Weise aber zeigte das salzsaure Berberin und das vermeintlich reine dieselbe procentische Zusammensetzung in Betreff des Kohlen- und Wasserstoffgehalts, obgleich ich in dem salzsauren an 9 pC. Chlor gefunden. Ich suchte mir dieses sonderbare Resultat durch die Annahme zweier verschiedener Substanzen in dem

Berberin zu erklären, von denen nur eine die mit Salzsäure erhaltene salzsaure Verbindung einginge.

Zur weiteren Aufklärung suchte ich mir nach der Verfahrungsweise des Hrn. Buchner die von demselben beschriebene Silberverbindung darzustellen. Als ich jedoch den durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Berberinlösung erhaltenen krystallinischen Niederschlag zum Umkrystallisiren in Wasser lösen wollte, blieb ein nicht unbedeutender, unlöslicher, weifser, körniger Rückstand, der sich bei näherer Prüfung als Chlorsilber herausstellte und so den gefundenen gleichen Kohlen- nnd Wasserstoffgehalt des reinen Berberins mit dem salzsauren vollkommen erklärte. Das von Hrn. Merk erhaltene Berberin war demnach salzsaures; auf welche Weise es salzsaures geworden, weifs ich nicht; es läfst sich blofs vermuthen. Sollte vielleicht Hr. Hofrath Buchner bei der Darstellung desselben das von ihm gefundene Verhalten einer Berberinlösung gegen Säuren benutzt und das Berberin, statt durch Eindampfen zu krystallisiren, durch Zusatz von Salzsäure gefällt haben? Oder sollte bei gleichzeitigem Vorhandenseyn von organisch-saurem Berberin mit Chloralkalien, in der Berberiswurzel eine Umsetzung Statt gefunden haben? Die saure Reaction des erhaltenen Berberins, spricht jedoch sehr für die Annahme des Ersteren.

Zur Darstellung des reinen Berberins verschaffte ich mir zunächst durch Zersetzung des salzsauren Berberins mittelst verdünnter Schwefelsäure, schwefelsaures Berberin. Zur Befreiung von der anhängenden Salzsäure krystallisirte ich dasselbe einmal aus Wasser um und trocknete dann die Masse bei 100°, um auch die letzte Spur von Salzsäure zu verjagen. Zu einer Auflösung des schwefelsauren Berberins fügte ich nun, um das Salz zu zersetzen und die Schwefelsäure niederzuschlagen, Barytwasser, bis keine Fällung mehr entstand und deutliche alkalische Reaction eintrat. Die Flüssigkeit wurde bei Zusatz des Barytwassers sogleich dunkelroth. Um den überschüssigen Baryt zu

entfernen, leitete ich gewaschenes Kohlensäuregas hindurch. Nach dem Verschwinden der alkalischen Reaction, also nach vollständiger Ueberführung des Baryts in kohlensauren Baryt, wurde die Lösung einige Zeit lang zur Zersetzung und Fällung des doppeltkohlensauren Baryts erhitzt und dann filtrirt. Ich mufs hierbei bemerken, dafs der doppeltkohlensaure Baryt aus der Auflösung des Berberins auf erwähnte Weise sehr schwierig gänzlich zu entfernen ist; das Platinmesser zeigte mir in dem Filtrate stets noch Spuren desselben an. Die filtrirte dunkelrothe Lösung des reinen Berberins wurde in einem Wasserbade bis beinahe zur Trockne abgedampft und in gewöhnlichem Alkohol gelöst. Aus dieser weingeistigen Lösung, die ziemlich concentrirt seyn mufs, wurde dann das Berberin durch Zusatz eines Ueberschusses von Aether niedergeschlagen und zur weiteren Reinigung aus Wasser umkrystallisirt.

Man könnte auch, statt der Behandlung mit Weingeist und Aether, die Berberinlösung ohne Weiteres bis zur gehörigen Consistenz eindampfen und krystallisiren; jedoch sind alsdann die Krystalle nie frei von kohlensaurem Baryt.

Ebenso ist es unvortheilhaft, das reine Berberin durch Zersetzung eines seiner Salze mittelst Kali darzustellen, obgleich die Operation viel einfacher wäre; die Zersetzung durch Ammoniak fand ich nie ganz vollständig.

Das auf vorhin beschriebene Weise gewonnene und gereinigte Berberin bestand aus feinen gelben Nadeln und verlor, über Schwefelsäure getrocknet, bei 100° im Wasserbade an 19 pC. Wasser und veränderte hierbei seine gelbe Farbe in eine rothbraune.

Bis zu 120° erhitzt, schmilzt das Berberin zu einer harzigen Masse zusammen, ohne dabei um eine wägbare Menge an Gewicht abzunehmen.

Mit Salzsäure oder Schwefelsäure zusammengebracht, nimmt die Lösung des Berberins sogleich eine hellere Farbe an und

setzt nach einiger Zeit eine Menge des entsprechenden Salzes ab, vorausgesetzt, dafs die angewandte Lösung nicht zu verdünnt war.

Die Reaction des Berberins schien mir, soweit es sich bei der intensiv gelbfärbenden Eigenschaft desselben ermitteln liefs, eine ganz neutrale zu seyn.

Gegen Alkalien und alkalische Erden verhält sich das Berberin indifferent, insofern es keine Verbindung mit denselben eingeht. Bei Erhitzung von sehr concentrirter Kalilösung wird es jedoch, wie die meisten organischen Körper, zersetzt. Beim Erhitzen von ziemlich verdünnter Kalilauge mit Berberinlösung scheidet sich das Berberin aus und ballt sich zu Klumpen zusammen. Bei steigender Temperatur schmilzt die Masse. Um mich davon zu überzeugen, dafs dieselbe keine Verbindung mit Kali sey, glühte ich eine gewogene Menge davon, um den Aschengehalt zu bestimmen. Es blieb nach langem heftigem Glühen ein schwarzer, kohliger Rückstand, der selbst nach öfterm Befeuchten mit Salpetersäure und abermaligem Glühen nicht weifs werden wollte. Er betrug nach dem Glühen mit Salpetersäure ungefähr 4 pC. und bestand dem Ansehen nach gröfstentheils aus Kohle. Wäre die Substanz eine Verbindung mit Kali gewesen, so hätte ich wenigstens an 20 pC. bekommen müssen.

Salpetersaures Silberoxyd schien mit dem Berberin eine Verbindung zu liefern; aus Mangel an Substanz habe ich dieselbe jedoch nicht in einer zur Analyse hinreichenden Menge darstellen können.

Da die Darstellungsweise des reinen Berberins aus der salzsauren Verbindung verhältnifsmäfsig sehr wenig zur Analyse hinlänglich reiner Substanz liefert, ich mit meinem Material aber rathsam zu Werke gehen mufste, so habe ich nur eine geringe Menge des reinen Berberins zur Analyse verwenden können und blofs zur Ermittelung des etwaigen Wassergehalts einige Be-

stimmungen gemacht, die Formel aber nach den Analysen der Verbindungen berechnet.

Das Berberin wurde zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung bei 100° getrocknet.

I. 0,297 Grm. Substanz gaben, bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,7335 Grm. Kohlensäure und 0,1515 Grm. Wasser.

II. 0,5355 Grm. Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 1,309 Grm. Kohlensäure und 0,274 Grm. Wasser.

Dieses giebt in Procenten :

			berechnet	gefunden	
				I.	II.
42	Aeq. Kohlenstoff	3,150	67,35	67,35	66,66
20	» Wasserstoff	250	5,35	5,67	5,68
1	» Stickstoff	177	3,78	»	»
11	» Sauerstoff	1100	23,52	»	»
		4677	100,00.		

Da das Atomgewicht des wasserfreien Berberins nach der Analyse seiner Verbindungen (besonders des chromsauren und der Platinverbindung) 4452 ist, seine Formel sich hiernach zu $C_{42}\ H_{18}\ N\ O_9$ herausstellt, so mufs das bei 100° getrocknete Berberin 2 At. Wasser enthalten.

0,519 von dem unter der Luftpumpe getrockneten Berberin verloren, bei 100° im Wasserbade erhitzt, 0,100 Wasser; entsprechend 19,26 pC. Die Formel für das lufttrockene Berberin wäre hiernach :

$$C_{42}\ H_{18}\ N\ O_9 + 2\ HO + 10\ aq.,$$

nach welcher ich 19,38 pC. Wasser hätte bekommen sollen.

Einen Versuch, den ich anstellte zur Ermittelung des Temperaturgrades, bei welchem die 2 Aeq. Wasser des bei 100° getrockneten Berberins fortgingen, mifsglückte; zu einem zweiten mangelte die Substanz. Bis zum Schmelzpunkt erhitzt, nahm es um nichts Wägbares an Gewicht ab.

Bei stärkerer Erhitzung (nach H. Buchner bei 160—200°) entwickelt das Berberin gelbe Dämpfe eines eigenthümlich riechenden, festen Körpers, der sich mit den übrigen Zersetzungsproducten zu öligen Tropfen condensirt. Ich werde diesen Körper beim chromsauren Berberin nochmals Gelegenheit zu erwähnen haben. Die nach der Entwickelung dieser gelben Dämpfe zurückbleibende Kohle ist äufserst schwer verbrennbar, weshalb man auch gezwungen ist, zur Analyse chromsaures Bleioxyd zu verwenden. Kupferoxyd liefert fast immer an ½ pC. zu wenig.

Die Eigenschaft des Berberins, mit den meisten anorganischen Säuren mehr oder weniger schwerlösliche Verbindungen einzugehen, gestattete mir, aus dem ziemlich leichtlöslichen salzsauren Berberin, durch Zusatz von Alkalisalzen jener Säuren, die entsprechenden Berberinsalze darzustellen, die von dem zugleich gebildeten Chloralkali durch Filtriren und Auswaschen oder Umkrystallisiren gereinigt wurden.

So erhielt ich das dem salzsauren entsprechende jod-, brom- und cyanwasserstoffsaure, dem salpetersauren entsprechende chlorsaure und das merkwürdigste unter allen, das chromsaure Berberin. Nichts ist gewifs sprechender für die Beständigkeit des Berberins, als die Existenz seiner Verbindung mit Chromsäure, einer Säure, die doch sonst so leicht die organischen Körper zersetzt und von der bis jetzt noch keine Verbindung mit einer andern organischen Basis bekannt ist.

Mit den löslichen Chlorverbindungen der meisten schweren Metalle geht das Berberin mehr oder weniger schwerlösliche Doppelverbindungen ein. Von sehr hübscher gelber Farbe ist das Berberin-, Platin- und Quecksilberchlorid. Man reinigt diese Verbindungen durch Auswaschen mit Wasser.

Verbindungen des Berberins.

Salzsaures Berberin.

Ich erhielt dasselbe, wie schon erwähnt, von Hrn. Merk für reines Berberin. Zur Reinigung wurde es in Wasser gelöst, durch Salzsäure niedergeschlagen und hierauf so lange umkrystallisirt, bis es keine saure Reaction mehr zeigte.

Die Reaction irgend einer Berberinverbindung ist durch Hineintauchen von Reagenspapier in die Lösung desselben, wegen der intensiven und haftenden gelben Färbung, schwierig zu erkennen. Gehört jedoch die Reaction nicht der Verbindung selbst an, sondern wird dieselbe durch eine anhängende freie Säure verursacht, so bietet eben die grofse Verwandtschaft der Berberinverbindungen gegen Holzfaser, ein gutes Mittel zur Ermittelung derselben dar.

Prefst man nämlich die feuchten Krystalle der Verbindung mit zusammengelegtem Fliefspapier, so saugt dasselbe die Lösung, mit welcher die Krystalle getränkt sind, auf, hält aber beim weiteren Vordringen das gelöste Salz zurück und läfst dann blofs das Auflösungsmittel durch, in welchem durch Aufdrücken von Reagenspapier die etwa vorhandene freie Säure mit Leichtigkeit zu entdecken ist.

Das salzsaure Berberin krystallisirt, wie alle krystallisirbaren Verbindungen des Berberins, in feinen, gelben Nadeln, und hat im lufttrocknen Zustande eine gelbe Farbe mit einem Stich in's Rothe.

2,74 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz verloren, im Wasserbade erhitzt, 0,237 Grm. Wasser, entsprechend 8,65 pC. Die Farbe des Salzes verwandelte sich hierbei in eine gelblichrothe. An der Luft zog das bei 100° getrocknete Salz wieder sehr schnell Wasser an.

Das salzsaure Berberin wurde zur Analyse bei 110° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

I. 0,3695 Grm. salzsaures Berberin gaben 0,8510 Grm. Kohlensäure und 0,1810 Grm. Wasser.

II. 0,3825 Grm. salzsaures Berberin gaben 0,876 Grm. Kohlensäure und 0,1955 Wasser.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von Varrentrapp und Will gemacht.

I. 0,4510 Grm. salzsaures Berberin gaben 0,2505 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

II. 0,369 Grm. salzsaures Berberin gaben 0,2115 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

Die Chlorbestimmung gab folgendes Resultat:

I. 0,2250 Grm. salzsaures Berberin gaben 0,8305 Grm. Chlorsilber.

II. 1,684 Grm. salzsaures Berberin gaben 5,9935 Grm. Chlorsilber.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

			berechnet	gefunden	
				I.	II.
42	Aeq. Kohlenstoff	3150	62,75	62,81	62,49
20	» Wasserstoff	250	4,98	5,44	5,67
1	» Stickstoff	177	3,53	3,55	3,65
10	» Sauerstoff	1000	19,90	»	»
1	» Chlor	442	8,85	9,01	8,78
		5019	100,00.		

Der Wasserstoffgehalt ist der Berechnung nach bedeutend zu hoch ausgefallen. Wahrscheinlich ist diefs der Eigenschaft der bei 100° getrockneten Substanz, an der Luft sehr begierig das verlorene Wasser wieder aufzunehmen, zuzuschreiben.

Durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu salzsaurem Berberin, wurde dasselbe zu einer dunkelrothen Flüssigkeit gelöst, welche beim Uebersättigen mit Ammoniak eine braune, flockige Masse fallen liefs. Erhitzte ich diese rothe Lösung eine Zeit lang, so nahm dieselbe eine hellere gelbe Farbe an und

wurde unter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen zersetzt. Wurde bei Gegenwart von freier Salpetersäure bis zur Consistenz eines dicken Syrups abgedampft, so schied sich, auf Zusatz von Wasser, eine eigenthümliche gelbe Substanz ab, die sich wie Wachs mit Wasser kneten liefs und in demselben sehr schwerlöslich war. In Weingeist gelöst, giebt dieselbe, mit Silber- und Bleisolution, gelbe Niederschläge. Eine nähere Untersuchung und Analyse habe ich bis jetzt nicht davon gemacht.

Die dem oben gefundenen Wasserverlust des krystallisirten Berberins am besten entsprechende Formel ist :

$$C_{42}\ H_{18}\ N\ O_8 + HCl + 5\ HO;$$

sie verlangt statt der gefundenen 8,65 pC., 8,23 pC. Wasser.

Saures, schwefelsaures Berberin.

Ich stellte dasselbe dar durch Zersetzung des salzsauren Berberins mittelst verdünnter Schwefelsäure. Die röthlich gelbe Lösung des salzsauren Berberins nahm hierbei eine hellgelbe Farbe an und setzte nach einiger Zeit das saure schwefelsaure Berberin in feinen gelben Krystallen ab, die, unter der Luftpumpe getrocknet, bei 100° nicht an Gewicht verloren.

Die Krystalle des sauren, schwefelsauren Berberins haben ein etwas röthlicheres Ansehen, wie die des salzsauren.

Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

I. 0,3825 Grm. saures schwefelsaures Berberin gaben 0,7800 Grm. Kohlensäure und 0,160 Grm. Wasser.

II. 0,334 Grm. saures schwefelsaures Berberin gaben 0,6795 Grm. Kohlensäure und 0,1395 Grm. Wasser.

III. 0,412 Grm. saures schwefelsaures Berberin gaben 0,833 Grm. Kohlensäure und 0,168 Grm. Wasser.

Ferner gaben :

I. 0,3465 Grm. saures schwefelsaures Berberin 0,1805 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,308 Grm. saures schwefelsaures Berberin 0,162 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergiebt sich für die theoretische Zusammensetzung des sauren schwefelsauren Berberins :

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
42 Aeq.	Kohlenstoff	3150	55,46	55,58	55,49	55,14
20 „	Wasserstoff	250	4,40	4,64	4,64	4,52
1 „	Stickstoff	177	3,13	„	„	„
11 „	Sauerstoff	1100	19,38	„	„	„
2 „	Schwefelsäure	1000	17,62	17,9	18,08	„
		5677	100,00.			

Das saure schwefelsaure Berberin enthält also 2 Aeq. Krystallwasser und hat die Formel :

$$C_{42}\ H_{18}\ N\ O_8 + 2\ SO_3 + 2\ HO.$$

Saures chromsaures Berberin.

Zur Darstellung versetzte ich eine Lösung von salzsaurem-Berberin mit saurem chromsaurem Kali. Das saure chromsaure Berberin schied sich sogleich als eine sehr voluminöse, hellgelbe Masse aus, die abfiltrirt und mit Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, sorgfältig gewaschen wurde.

In stärkeren Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, ist die Verbindung sehr leicht löslich.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, verlor das Salz bei 100° nicht an Gewicht.

Getrocknet und zerrieben, stellte es ein hellgelbes, ziemlich schweres Pulver dar.

Bei 100° getrocknet, gab es folgende Resultate :

I. 0,577 Grm. saures chromsaures Berberin gaben 1,1535 Grm. Kohlensäure und 0,2225 Grm. Wasser.

II. 0,3140 Grm. saures, chromsaures Berberin gaben 0,629 Grm. Kohlensäure und 0,1165 Grm. Wasser.

Dann liefsen :

I. 0,6465 Grm. saures chromsaures Berberin 0,1115 Grm. Chromoxyd.

II. 0,5775 Grm. saures chromsaures Berberin 0,0985 Grm. Chromoxyd.

Die Zusammensetzung wäre hiernach :

			berechnet	gefunden	
				I.	II.
42	Aeq.	Kohlenstoff	3150	54,73	54,52	54,65
18	»	Wasserstoff	237,5	3,91	4,48	4,12
1	»	Stickstoff	177	3,07	»	»
9	»	Sauerstoff	900	15,64	»	»
2	»	Chromsäure	1304	22,65	22,39	22,15
			5756	100,00.		

Das saure chromsaure Berberin enthält also kein Krystallwasser und entspricht ganz dem sauren chromsauren Kali.

Das saure chromsaure Berberin liefert bei der trockenen Destillation jenen gelben Körper, von dem ich schon bei dem salzsauren Berberin sprach, in viel gröfserem Mafse, als alle anderen Berberinverbindungen. Erhitzt man das saure chromsaure Berberin bei allmälig steigender Temperatur, so kommt ein Zeitpunkt, bei welchem die ganze Masse plötzlich wegen der, alsdann eintretenden, oxydirenden Wirkung der Chromsäure zersetzt wird; beim weiteren Erhitzen gehen nur noch unbedeutende Mengen von gelben Dämpfen fort und es bleibt eine schwer verbrennliche Kohle.

Die Menge dieses gelben Körpers, die man durch die trockene Destillation der Berberinverbindungen bekommt, war, selbst wenn ich zur Darstellung das saure chromsaure Berberin verwendete, immer noch sehr gering, so dafs man wenigstens mit einem Pfunde operiren mufs, um eine zur gehörigen Untersuchung hinreichende Menge zu bekommen. In Weingeist war derselbe sehr leicht löslich. Durch Zusatz von Wasser ent-

stand in der weingeistigen Lösung ein gelblich weifser Niederschlag. Neutrales essigsaures Bleioxyd bewirkte einen gelben Niederschlag; salpetersaures Silberoxyd wurde reducirt. Die weingeistige Lösung hatte die Eigenschaft zu schillern; die reflectirten Lichtstrahlen waren grün, während die durchgehenden eine rothe Färbung zeigten.

Salpetersaures Berberin.

Es wurde dargestellt durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung von salzsaurem Berberin. Die Flüssigkeit, worin das gefällte Chlorsilber und der Niederschlag von salpetersaurem Berberin suspendirt war, wurde zur Lösung des letzteren erwärmt und dann filtrirt. Das Filtrat wurde mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt, worauf sich nach kurzer Zeit das Salz in sehr hübschen, hellgelben Krystallen ausschied. Zur Reinigung wurde dasselbe aus Wasser umkrystallisirt.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, verlor es durch Erwärmen im Wasserbade nicht an Gewicht.

Das Salz wurde bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

I. 0,326 Grm. salpetersaures Berberin gaben 0,719 Grm. Kohlensäure und 0,1395 Grm. Wasser.

II. 0,355 Grm. salpetersaures Berberin gaben 0,776 Grm. Kohlensäure und 0,1475 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden	
				I.	II.
42	Aeq.	Kohlenstoff	3150 60,11	60,15	59,64
19	„	Wasserstoff	237,5 4,52	4,75	4,62
2	„	Stickstoff	354 6,75	„	„
15	„	Sauerstoff	1500 28,62	„	„
			5241,5 100,00.		

Die Formel für das salpetersaure Berberin ist demnach:

$$C_{42}\ H_{18}\ N\ O_9 + NO_5 + HO.$$

Das salpetersaure Berberin zeichnet sich vor den andern Berberinverbindungen durch seine reine, hellgelbe Farbe aus.

Chlorsaures Berberin.

Ich erhielt dasselbe aus der salzsauren Verbindung durch Umsetzung mit chlorsaurem Kali. Der gelbe voluminöse Niederschlag von chlorsaurem Berberin, konnte durch Auswaschen von dem gebildeten Chlorkalium nur zum Theil gereinigt werden, indem er in reinem Wasser ziemlich leicht löslich ist. In einer noch sehr verdünnten Lösung von Chlorkalium und chlorsaurem Kali ist das chlorsaure Berberin sehr schwer löslich. Ich wusch defshalb so lange mit Wasser aus, als das Filtrat noch ziemlich ungefärbt durchlief und krystallisirte das zurückgebliebene chlorsaure Berberin einigemal aus Weingeist um, nach welchem es beim Verbrennen keinen Rückstand mehr liefs.

Die Krystalle des chlorsauren Berberins hatten eine gelbe Farbe mit einem Stich in's Grüne. Es enthielt, wie das salpetersaure, kein Krystallwasser, welches bei 100° wegging.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,486 Grm. chlorsaures Berberin 1,016 Grm. Kohlensäure und 0,1880 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung des chlorsauren Berberins berechnet sich hiernach zu:

			berechnet	gefunden
42	Aeq.	Kohlenstoff	3150	57,25	57,02
19	„	Wasserstoff	237,5	4,31	4,29
1	„	Stickstoff	177	3,21	„
15	„	Sauerstoff	1500	27,23	„
1	„	Chlor	442	8,01	„
			5506,5	100,00.	

Beim Entzünden oder starken Reiben und Schlagen, verpufft das chlorsaure Berberin und läfst eine schwerverbrennliche Kohle zurück.

Platinverbindung des Berberins.

Sie wurde dargestellt durch Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Berberin. Das fast unlösliche Berberinplatinchlorid konnte sehr leicht durch Auswaschen mit Wasser von dem überschüssigen Platinchlorid gereinigt werden. Unter der Luftpumpe getrocknet, verlor es bei 100° nicht an Gewicht. In ihrem äufseren Ansehen war die Platinverbindung nicht von der chromsauren zu unterscheiden. Wurde sie lange im feuchten Zustande gelassen, so färbte sie sich, wahrscheinlich durch beginnende Zersetzung verursacht, schmutzig.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben :

I. 0,3560 Grm. Berberinplatinchlorid 0,580 Grm. Kohlensäure und 0,1095 Grm. Wasser.

II. 0,4500 Grm. Berberinplatinchlorid 0,732 Grm. Kohlensäure und 0,1455 Grm. Wasser.

Ferner gaben :

I. 0,519 Grm. derselben Substanz 0,094 Platin.

Es berechnen sich hieraus folgende Verhältnisse :

			berechnet	gefunden	
				I.	II.
42	Aeq.	Kohlenstoff	3150	44,83	44,44	44,35
19	»	Wasserstoff	237,5	3,39	3,42	3,58
1	»	Stickstoff	177	2,52	»	»
9	»	Sauerstoff	900	12,77	»	»
3	»	Chlor	1328	18,91	»	»
1	»	Platin	1233	17,55	18,11	»
			7025,5	100,00.		

Die Formel der Platinverbindung ist demnach :

$$C_{42}\ H_{18}\ N\ O_9 + HCl + PtCl_2.$$

Ein ganz eigenthümliches und merkwürdiges Verhalten zeigt das Berberin gegen mehrfach Schwefelammonium. Setzte ich zu einer salzsauren Berberinlösung mit Schwefel gesättigtes Schwefelammonium, so entstand augenblicklich ein braunrothes Präcipitat, welches abfiltrirt und durch Auswaschen vom überschüssigen Schwefelammonium befreit, sich als eine Schwefelverbindung herausstellte, in welcher der Schwefel nicht mehr in der Form von Schwefelwasserstoff vorhanden und nicht mehr durch Zusatz von Bleisolution nachzuweisen war. Ebenso war beim Uebergiefsen dieser Verbindung, selbst mit concentrirter Salzsäure, keine Gasentwickelung, noch der Geruch nach Schwefelwasserstoffsäure wahrzunehmen. Eine Auflösung desselben in Wasser gab mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen sehr schönen rothen Niederschlag. Die Verbindung besafs einen sehr unangenehmen, etwas dem Mercaptan ähnlichen Geruch, der auch nach dem Behandeln mit einer Säure blieb. Setzte ich zu der dunkelrothen Lösung der Verbindung Salzsäure, so nahm sie sogleich eine hellere Farbe an und setzte nach kurzer Zeit gelbrothe Krystalle ab, die mit Bleisolution ebenfalls eine rothe Fällung gaben.

Da ich bis jetzt noch keine vollständige Analyse dieser Schwefelverbindung gemacht habe, so kann ich auch noch nicht mit Bestimmtheit sagen, als was sie zu betrachten ist. Sie scheint die Rolle einer Basis zu spielen und mit Säuren Verbindungen einzugehen. Etwas über 100° schmilzt sie wie das reine Berberin, ohne sich scheinbar zu zersetzen.

Eine Schwefelbestimmung, die ich gemacht, gab 16,53 pCt. Schwefel.

Die Verbindungen des Berberins, deren Zusammensetzung ich im Vorhergehenden durch die Analyse festgestellt habe, sind, kurz wiederholt, folgende :

1) Reines Berberin, krystallisirt $C_{42}\ H_{18}\ N\ O_9 + 12\ HO$.
„ „ b. 100° getrockn. $C_{42}\ H_{18}\ N\ O_9 + 2\ HO$.
2) Salzsaures Berberin, krystallisirt $C_{42}\ H_{18}\ N\ O_9 + HCl + 5HO$.
„ „ bei 100° getr. $C_{42}\ H_{18}\ N\ O_9 + HCl + HO$.
3) Saures schwefelsaures Berberin $C_{42}\ H_{18}\ N\ O_9 + 2SO_3 + 2HO$.
„ chromsaures „ $C_{42}\ H_{18}\ N\ O_9 + 2\ CrO_3$.
5) Salpetersaures Berberin $C_{42}\ H_{18}\ N\ O_9 + NO_5 + HO$.
6) Chlorsaures „ $C_{42}\ H_{18}\ N\ O_9 + ClO_5 + HO$.
7) Berberinplatinchlorid $C_{42}\ H_{18}\ N\ O_9 + HCl + PtCl_2$.

Untersuchungen über Cumarin;

von *Hermann Bleibtreu.*

Die *Asperula odorata*, eine Pflanze, die in Deutschland unter dem Namen *Waldmeister* ziemlich allgemein bekannt ist und in manchen Gegenden, namentlich am Rheine, zur Bereitung eines beliebten Getränkes, des sogenannten Maitrankes oder Maiweines benutzt wird, hat schon seit längerer Zeit das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen. Mehrfache Untersuchungen wurden angestellt, deren Ziel die Abscheidung und Erforschung der im Waldmeister enthaltenen flüchtigen Substanz war, des Principes, welchem der Maiwein seinen angenehmen Geruch und Geschmack verdankt.

Schon vor mehreren Jahren hatte Voget*) sich mit diesem Gegenstande beschäftigt und aus dem Waldmeister eine krystallisirte Substanz abgeschieden, von der er mittheilt, dafs sie

*) Generalbericht des k. preufs. rheinischen Medicinal-Collegii über das Jahr 1835. Coblenz bei Kehr. S. 240.

einen der Tonkabohne und dem Melilotus ähnlichen Geruch besitze und nach allen damit vorgenommenen Versuchen sich als *Benzoësäure* erwiesen habe.

In neuerer Zeit hat Kofsmann*) einige Versuche über den Waldmeister veröffentlicht, die ihn zu dem Schlusse führen, dafs in demselben *Cumarin*, das Stearopten der Tonkabohne enthalten sey.

Durch Behandlung der getrockneten Pflanze mit Alkohol und Aether, durch Auskochen des nach Entfernung dieser Lösungsmittel bleibenden syrupartigen Rückstandes mit Wasser und Abdampfen des letzteren, erhielt er eine warzenförmige krystallinische Masse, deren angenehmer Geruch und piquanter Geschmack mit den entsprechenden Eigenschaften des aus Tonkabohnen dargestellten Cumarins vollkommen übereinstimmte.

Kofsmann's Versuche über die Identität beider Substanzen sind indessen rein qualitativer Art. Eine Analyse der aus dem Waldmeister erhaltenen Krystalle, welche allein hierüber mit Sicherheit hätte entscheiden können, wurde nicht angestellt. Die leichte Umbildung des Cumarins in die, durch ihr Verhalten gegen Eisenoxydsalze so leicht erkennbare Salicylsäure, hätte auch einen ziemlich sichern Schlufs erlaubt; diesen Versuch finden wir aber ebenfalls nicht angeführt.

Es schien daher wünschenswerth, durch eine genauere Untersuchung die Angabe Kofsmann's zu bestätigen, und zu diesem Ende wurden die Versuche angestellt, welche ich in Folgendem mittheilen will.

Diese Versuche, woran sich eine Revision der Arbeit Delalande's über das Cumarin und dessen Zersetzungsproducte anreihte, wurden im Laboratorium meines Freundes, des Hrn. Prof. A. W. Hofmann in Bonn, begonnen und nach dessen

*) Journ. de pharm. et de chim. 3. sér. T. V, p. 393 und Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LII S. 387.

Ueberzug nach London, wohin ich ihn als Assistent begleitete, im Laboratorium des *Royal college of chemistry* vollendet. Es gereicht mir zu grofser Freude, Hrn. Dr. Hofmann bei dieser Gelegenheit für die mir gewährte freundliche Anleitung zu organischen Untersuchungen überhaupt, sowie zu dieser Arbeit insbesondere, meinen besten Dank auszudrücken.

Untersuchung der Krystalle aus Asperula odorata.

Zur Darstellung der zu untersuchenden Substanz verfuhr ich in folgender Weise:

Eine Quantität lufttrockenen Waldmeisters, kurz vor und während der Blüthe gesammelt, wurde eine Zeit lang mit Weingeist digerirt; die dunkel grünbraun gefärbte Lösung wurde alsdann zur Entfernung des Weingeistes im Wasserbade destillirt und der dunkelbraune Rückstand zur Syrupconsistenz eingedampft. Das weingeistige Destillat hatte einen aromatischen Geruch und aus der zuletzt übergehenden, mehr wässerigen Flüssigkeit, setzten sich nach und nach kleine weifse Krystallflocken ab. Der Syrup wurde mit Wasser ausgekocht, die braungefärbte Lösung von den ungelöst gebliebenen Stoffen, als Chlorophyll u. dgl., durch Filtriren getrennt und mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliefs nach dem Abdestilliren des Aethers eine gelbe Substanz, die in Ansehen und Geruch eine grofse Aehnlichkeit mit Honig zeigte, und aus welcher sich nach einiger Zeit eine nicht unbeträchtliche Menge gelber, nadelförmiger Krystalle ausschied. Mit Wasser erwärmt, vereinigten sich diese Krystalle bei 50° C. auf dem Boden des Gefäfses zu einer geschmolzenen Masse, welche sich beim Sieden des Wassers allmälig auflöste. Aus dieser Lösung, welche beim Abkühlen zuerst eine starke milchige Trübung zeigte, schieden sich nach und nach weifsliche, beinahe zolllange Krystallnadeln aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wurden. Nach dreimaliger Krystallisation war die Farbe rein weifs; es schieden

sich jedoch beim Schmelzen der Krystalle, in gelinder Hitze, noch einige braunschwarze Flocken ab; nach einer nochmaligen Krystallisation blieb die Substanz auch beim Schmelzen unverändert und durfte nun als völlig rein und zur Analyse geeignet betrachtet werden.

Bevor ich zur Analyse schritt, versuchte ich eine kleine Menge der erhaltenen Substanz in Salicylsäure zu verwandeln. Einige Krystalle wurden in stärker Kalilauge gelöst und diese Lösung bis zum Verschwinden der anfangs gelben Farbe abgedampft und etwas stärker erhitzt. Der feste Rückstand wurde mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt, wodurch eine Lösung erhalten wurde, die, nach dem Verdampfen des Aethers, mit Eisenchlorid sogleich die schöne violette Färbung hervorbrachte, welche die Salicylsäure charakterisirt.

Analyse der Krystalle aus Asperula odorata.

Die Elementaranalyse der geschmolzenen Krystalle lieferte bei einer Verbrennung mit Kupferoxyd und einer zweiten mit chromsaurem Bleioxyd folgende Resultate :

I. 0,3276 Grm. Substanz gaben 0,8821 Grm. Kohlensäure und 0,1267 Grm. Wasser.

II 0,2607 Grm. Substanz gaben 0,7105 Grm. Kohlensäure und 0,1043 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende Procente :

	I.	II.
Kohlenstoff	73,63	74,33
Wasserstoff	4,31	4,44.

Nach den Untersuchungen von Delalande ist das Cumarin nach der Formel :

$$C_{18} H_7 O_4$$

zusammengesetzt, welcher folgende Procente entsprechen, die ich mit dem Mittel seiner Analysen, nach den neuen Atomgewichten berechnet, zusammenstelle :

		Theorie		Mittel d. Versuche von Delalande
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350,00	73,47	72,91
7 „	Wasserstoff	87,50	4,76	4,73
4 „	Sauerstoff	400,00	21,77	„
1 „	Cumarin	1837,50	100,00.	

Die Resultate meiner Analysen kommen diesen von Delalande gefundenen Zahlen nahe genug, um die Identität der aus der asperula odorata dargestellten Substanz mit dem Cumarin nachzuweisen; eine Vergleichung indessen der einzelnen Werthe, sowohl für den Kohlenstoff- als für den Wasserstoffgehalt, läfst eine Abweichung bemerken, die bei letzterem namentlich beträchtlich genug erschien, um einer Ungewifsheit über die Anzahl der Atome Raum zu geben. Auch der Umstand, dafs die aus den Versuchen Delalande's abgeleitete Durchschnittszahl für den Gehalt an Wasserstoff mit den berechneten Procenten allzunahe übereinstimmte, ja sogar kleiner war, während bei der Elementaranalyse in der Regel ein Ueberschufs an Wasserstoff kaum vermieden werden kann, gab mir Grund, die Richtigkeit der von ihm aufgestellten Formel in Zweifel zu ziehen und veranlafste mich, dieselbe durch eine wiederholte Untersuchung des aus der Tonkabohne selbst dargestellten Cumarins zu prüfen.

Darstellung des Cumarins aus der Tonkabohne.

Als beste Methode zur Darstellung des Cumarins aus der Tonkabohne bewährte sich folgende:

Die zerschnittenen oder zerstofsenen Bohnen werden eine Zeit lang mit starkem Weingeist digerirt. Die nach dem Abdestilliren des Weingeists bleibende syrupartige Masse, erstarrt beim Abkühlen zum grofsen Theile und bildet ein Magma von Cumarinkrystallen, die durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle leicht zu reinigen sind. Es gelingt

auf diese Weise am einfachsten, ein fettes Oel abzuscheiden, welches in reichlicher Menge in der Tonkabohne enthalten ist. Dasselbe ist farblos, ohne charakteristischen Geruch, löslich in Aether, unlöslich in Alkohol und Wasser und besitzt die Fähigkeit, Cumarin in beträchtlicher Menge zu lösen.

Durch Behandeln mit Aether, sowie durch directes Auskochen der Bohne mit Wasser, wodurch der gröfsere Theil des Oels mechanisch mit ausgezogen wird und dann nur noch schwierig von dem beigemischten Cumarin zu trennen ist, gelangte ich weniger gut zum Ziele.

In den frischen Tonkabohnen scheint das Cumarin auch in diesem Oele gelöst enthalten zu seyn, woraus es allmälig sich ausscheidet und sich in Gestalt vollkommen weifser Krystalle, vorzüglich zwischen den Cotyledonen und auf der Aufsenfläche derselben unter den Saamenhäuten ablagert.

Zusammensetzung des Cumarins.

Bei zwei Verbrennungen des Cumarins aus Tonkabohne, mit chromsaurem Bleioxyd, erhielt ich folgende Resultate :

I. 0,4870 Grm. Substanz gaben 1,3209 Grm. Kohlensäure und 0,1882 Grm. Wasser.

II. 0,6423 Grm. Substanz gaben 1,7361 Grm. Kohlensäure und 0,2416 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

	I.	II.
Kohlenstoff	73,97	73,72
Wasserstoff	4,29	4,18.

Diese Resultate stimmen unter sich sowohl, als auch mit den bei der Analyse des Cumarins aus Waldmeister erhaltenen hinlänglich überein. In allen ergiebt sich ein gröfserer Kohlenstoffgehalt und eine geringere Menge Wasserstoff, als sie Delalande gefunden hatte.

Dem Mittel meiner Versuchszahlen entspricht nun am nächsten die Formel :

$$C_{18}\ H_6\ O_4\ ^*),$$

welche *ein* Aequivalent Wasserstoff weniger enthält, als die von Delalande aufgestellte.

Zur Beurtheilung dieser Formel stelle ich die Mittelzahlen der analytischen Resultate mit den berechneten Werthen zusammen :

		Theorie		Mittel der Versuche Bl.	Del.
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350,00	73,97	73,91	72,91
6 „	Wasserstoff	75,00	4,11	4,30	4,73
4 „	Sauerstoff	400,00	21,92	„	„
1 „	Cumarin	1825,00	100,00.		

Die angeführten Versuche lassen keinen Zweifel über die Identität des krystallinischen Princips des Waldmeisters mit dem Stearopten der Tonkabohne.

Die treffliche Würze, welche den Maiwein auszeichnet, ist nichts Anderes, als das Aroma dieses Stearoptens und ein rein wissenschaftlicher, mit Cumarin bereiteter Maitrank, hatte sich von Seiten einer Anzahl jüngerer Bonner Docenten des entschiedensten Beifalls zu erfreuen.

Zersetzungsproducte des Cumarins.

Cumarinsäure.

Eine Bestätigung der für das Cumarin aufgestellten neuen Formel versuchte ich durch die Darstellung und Untersuchung einiger Zersetzungsproducte desselben.

---

*) Indem ich den Artikel Cumarine, in Dumas Traité de Chimie appliquée aux arts (T. VII p. 163) nachlese, finde ich, dafs bereits Dumas die Formel des Cumarins derselben Correction unterworfen hat, welche sich aus Hrn. Bleibtreu's Analyse ergeben hat. Versuche, auf welche sich diese Correction gründete, sind nicht angeführt. Dr. A. W. Hofmann.

Delalande fand, dafs Cumarin, durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge, in eine eigenthümliche Säure :

$$HO, C_{18} H_7 O_5$$

verwandelt wurde, welche er unter dem Namen *Cumarinsäure* beschrieb. Durch fortgesetzte Einwirkung des Kalihydrats erleidet die Cumarinsäure, nach seinen Versuchen, eine weitere Metamorphose, indem sich die Säure erzeugt, welche zuerst von Piria als Zersetzungsproduct des *Salicins* erhalten wurde und neuerdings durch die Untersuchungen von Cahours über das Oel der *Gaultheria procumbens*, das Interesse der Chemiker in so hohem Grade in Anspruch genommen hat.

Delalande giebt für diese beiden Umbildungen des Cumarins folgende Gleichungen :

$$\underbrace{C_{18} H_7 O_4}_{\text{Cumarin.}} + 2\,HO = \underbrace{HO, C_{18} H_7 O_5}_{\text{Cumarinsäure.}} + H$$

$$\underbrace{HO, C_{18} H_7 O_5}_{\text{Cumarinsäure.}} = \underbrace{HO, C_{14} H_5 O_5}_{\text{Salicylsäure.}} + \underbrace{C_4 H_2}_{\text{Kohlenwasserstoff.}}$$

Bei einer Wiederholung der Versuche von Delalande bin ich zu folgenden Resultaten gelangt :

Von Kalilauge wird das Cumarin leicht aufgenommen und bildet damit eine gelb gefärbte Lösung, woraus Säuren unzersetztes Cumarin abscheiden. Erst beim Erhitzen mit einer sehr concentrirten Kalilauge, welcher Stücke festen Kalihydrats zugesetzt worden waren, wurde das Cumarin angegriffen; denn beim Uebersättigen der Lösung mit Chlorwasserstoffsäure schied sich jetzt eine Substanz aus, welche in jeder Beziehung von Cumarin verschieden, offenbar die von Delalande beschriebene neue Säure war.

Bei vorsichtiger Behandlung des Cumarins mit Kalilauge war ich jedoch nicht im Stande, eine Wasserstoffentwickelung wahrzunehmen.

Der auf dem angegebenen Wege erhaltenen Säure konnten der Darstellungsweise nach Spuren von Salicylsäure beigemengt seyn. Nach der Entfernung des Chlorkaliums und der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure in siedendem Wasser gelöst, gab sie wirklich mit Eisenoxydsalzen die violette Färbung, welche die Salicylsäure charakterisirt. Allein Delalande giebt in seiner Abhandlung ausdrücklich an, dafs diese Reaction nicht nur der Salicylsäure zukomme, sondern auch der Cumarinsäure eigenthümlich sey. Diese Angabe beruht indessen jedenfalls auf einem Irrthum; denn es ergab sich, dafs beim Waschen der einmal umkrystallisirten Säure mit Wasser, die Reaction mit Eisenoxydsalzen schwächer und schwächer wurde und sich endlich nach nochmaligem Umkrystallisiren der Säure gänzlich verlor. Die violette Färbung, welche durch Eisenchlorid hervorgebracht wurde, rührte also offenbar von der Anwesenheit einer kleinen Menge Salicylsäure her, deren Bildung sich nicht leicht vermeiden liefs.

Die auf diese Art durch mehrmaliges Umkrystallisiren von Salicylsäure vollkommen befreite Säure konnte möglicher Weise noch eine kleine Menge unzersetzten Cumarins enthalten, von welchem sie gereinigt werden mufste. Zu dem Ende löste ich die Säure in Ammoniak, welches sie mit gelber Farbe aufnahm. Diese Lösung, im Kochen erhalten, bis aller Ueberschufs des Ammoniaks entfernt war, gab jetzt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblich weifsen Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt und nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen wurde.

Nach einer solchen Behandlung konnte diesem Silbersalze keine Spur von Cumarin mehr beigemengt seyn, und die Säure, welche sich nun durch Chlorwasserstoffsäure daraus abscheiden und in Aether aufnehmen liefs, durfte nach dem Abdampfen des Aethers und nochmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser als *reine Cumarinsäure* betrachtet werden.

Diese Säure ertheilt Eisenoxydsalzen *nicht die mindeste Färbung* mehr und besitzt im Uebrigen folgende Eigenschaften:

Sie löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol und Aether. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie beim Erkalten in weifsen spröden Krystallen. Sie besitzt eine entschieden saure Reaction und treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Salzen aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 190° C., stärker erhitzt, wird sie theilweise zersetzt, indem weifse glänzende Krystalle sublimiren und eine braun gefärbte Masse als Rückstand bleibt. Das Ammoniaksalz der Cumarinsäure wird durch Barytsalze nicht gefällt; durch essigsaures Bleioxyd wird aber ein weifser, pulveriger, unlöslicher Niederschlag erhalten.

Eine Verbrennung der bei 100° C. getrockneten Cumarinsäure mit chromsaurem Bleioxyd führte zu folgenden Zahlen:

0,3415 Grm. Substanz gaben 0,8215 Grm. Kohlensäure und 0,1532 Grm. Wasser.

In Procenten:

Kohlenstoff 65,61
Wasserstoff 4,98.

Diesen Zahlen entspricht genau die von Delalande für die Cumarinsäure aufgestellte Formel:

$$HO, C_{18} H_7 O_5.$$

In Folgendem stelle ich die berechneten Werthe mit den Ergebnissen der Versuche zusammen:

		Theorie		Versuche von Del.	Bl.
18	Aeq. Kohlenstoff	1350,00	65,85	65,34	65,61
8	„ Wasserstoff	100,00	4,88	5,05	4,98
6	„ Sauerstoff	600,00	29,27	„	„
1	„ Cumarinsäure	2050,00	100,00.		

Um diese Formel zu controliren, unterwarf ich die gleichfalls von Delalande untersuchte Silberverbindung der Analyse.

Ich erhielt dieses Salz auf dem bereits angegebenen Wege, indem ich Cumarinsäure in Ammoniak löste und mit salpetersaurem Silberoxyd fällte. Es scheinen indessen zwei Verbindungen der Cumarinsäure mit Silberoxyd zu bestehen.

Durch Fällung einer, Ueberschufs an Ammoniak enthaltenden, Lösung entsteht nämlich ein pomeranzengelber, flockiger Niederschlag, während das neutrale Ammoniaksalz eine hellgelbe, beinahe weifse, pulverige Silberverbindung giebt, die sich schnell zu Boden setzt.

Beide Verbindungen unterscheiden sich auch dadurch wesentlich, dafs die erstere, die pomeranzengelbe nämlich, sich bald an der Luft bräunt und beim Erhitzen bis zu 100° C. augenblicklich zersetzt wird, während das hellere Salz unter denselben Verhältnissen durchaus unverändert bleibt. Zu den in Folgendem angeführten Analysen wurde die letztere Verbindung verwendet.

I. 0,5850 Grm. cumarinsaures Silberoxyd gaben 0,8580 Grm. Kohlensäure und 0,1392 Grm. Wasser.

In Procenten :

Kohlenstoff 40,00
Wasserstoff 2,64.

II. 0,8237 Grm. des Salzes gaben 0,3287 Grm. Silber.
III. 0,5181 „ „ „ „ 0,2049 „ „

Hieraus berechnen sich folgende Procentzahlen :

II. Silber 39,90
III. „ 39,55.

Als Mittelzahl :

Silber 39,72.

Diese Resultate stimmen genau mit den von Delalande erhaltenen überein und entsprechen der Zusammensetzung des cumarinsauren Silberoxyds :

$AgO, C_{18} H_7 O_5$,

wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt :

		Theorie		Versuche von Del.	Bl.
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350,00	39,86	39,82	40,00
7 „	Wasserstoff	87,50	2,58	2,62	2,64
6 „	Sauerstoff	600,00	17,72	„	„
1 „	Silber	1349,00	39,84	40,00	39,72
1 „	cumarins. Silberoxyd	3386,51	100,00.		

Bildung der Cumarinsäure und Salicylsäure aus Cumarin.

Aus vorstehenden Versuchen ergiebt sich unzweideutig, dafs die von Delalande aufgestellte Formel als der wahre Ausdruck für die Zusammensetzung der Cumarinsäure betrachtet werden mufs. Die Vorstellung aber über die Bildungsweise dieser Säure, zu welcher dieser Chemiker durch die falsche Formel des Cumarins geleitet wurde, mufs eine Berichtigung erfahren.

Die Bildung der Cumarinsäure beruht auf keiner Wasserzersetzung, dessen Sauerstoff den Elementen des Cumarins zugelegt würde, sondern erfolgt einfach durch die Aufnahme von 2 Aeq. Wasser, durchaus analog der Bildungsweise der Benzilsäure aus Benzil, oder der Isatinsäure aus Isatin :

$$\underbrace{C_{28} H_{10} O_4}_{\text{Benzil.}} + 2\,HO = \underbrace{HO, C_{28} H_{11} O_5}_{\text{Benzilsäure.}}$$

$$\underbrace{C_{16} H_5 N O_4}_{\text{Isatin.}} + 2\,HO = \underbrace{HO, C_{16} H_6 N O_5}_{\text{Isatinsäure.}}$$

$$\underbrace{C_{18} H_6 O_4}_{\text{Cumarin.}} + 2\,HO = \underbrace{HO, C_{18} H_7 O_5}_{\text{Cumarinsäure.}}$$

Man braucht auch das Cumarin nicht einmal bis zu angehendem Schmelzen des Kalihydrats zu erhitzen; bei Anwendung einer alkoholischen Kalilösung wird es ebenfalls, obwohl sehr langsam, in Cumarinsäure verwandelt; selbst bei sehr langer

Behandlung auf diese Weise bleibt aber stets eine grofse Menge Cumarin unzersetzt.

Die von Delalande angeführte Wasserstoffentwickelung, welche ich, wie bereits erwähnt, bei vorsichtig geleiteter Behandlung niemals beobachten konnte, rührte offenbar von einer weiteren Einwirkung des Kalihydrats auf die bereits erzeugte Cumarinsäure, von einer Bildung von Salicylsäure her, wofür auch hinlänglich der Umstand spricht, dafs er der Cumarinsäure die violette Reaction mit Eisenoxydsalzen zuschreibt, welche ihr, wie ich oben gezeigt habe, nicht angehört. Delalande's Cumarinsäure war offenbar eine kleine Menge Salicylsäure beigemengt.

Aus dem Gesagten erhellt, dafs die Ansicht, welche Delalande über die Umwandlung der Cumarinsäure in Salicylsäure ausgesprochen hat, ebenfalls eine Modification erleiden mufs.

Nach Delalande entwickelt sich nämlich hierbei gar kein Wasserstoff, sondern ein aromatischer, mit gefärbter Flamme brennender Dampf, den er als einen Kohlenwasserstoff, $C_4 H_2$, betrachtet, welcher die Differenz der Elemente zwischen Cumarinsäure und Salicylsäure repräsentire.

$$\underbrace{HO, C_{18} H_7 O_5}_{\text{Cumarinsäure.}} - \underbrace{C_4 H_2}_{\substack{\text{Aromatischer} \\ \text{Dampf (?)}}} = \underbrace{HO, C_{14} H_5 O_5}_{\text{Salicylsäure.}}$$

Diese Betrachtungsweise ist offenbar unrichtig. Wenn man Cumarin mit reinem Kalihydrat schmilzt, so findet man dasselbe nach der Bildung der Salicylsäure zum grofsen Theile in kohlensaures Kali verwandelt; der Kohlenstoff tritt also in Form einer *Sauerstoffverbindung* aus.

Ich habe keinen quantitativen Versuch über diesen Procefs angestellt; allein alle Beobachtungen stimmen dahin überein, dafs die Bildung der Salicylsäure durch folgende Gleichung veranschaulicht wird :

$$\underbrace{HO, C_{18} H_7 O_5}_{\text{Cumarinsäure.}} + 8\,HO = \underbrace{HO, C_{14} H_5 O_5}_{\text{Salicylsäure.}} + 4\,CO_2 + 10\,H$$

Was das aromatische, mit leuchtender Flamme brennende Gas anlangt, welches sich in dem letzten Stadium der Reaction entwickelt, so ist diefs kein Kohlenwasserstoff, sondern ein Kohlenwasserstoffoxyd, nämlich Phenylhydrat, welches sich durch einen weiteren Kohlensäureverlust der bereits gebildeten Salicylsäure erzeugt.

$$\underbrace{HO, C_{14} H_5 O_5}_{\text{Salicylsäure.}} - 2\,CO_2 = \underbrace{HO, C_{12} H_5 O}_{\text{Phenylhydrat.}}$$

Nitrocumarin.

Delalande hat die Einwirkung der Salpetersäure auf Cumarin untersucht. Die Berichtigung der Formel dieses Körpers machte eine Wiederholung auch dieser Versuche wünschenswerth, indem eine entsprechende Aenderung in der Formel des Zersetzungsproductes zu erwarten stand.

Cumarin löst sich fast ohne Entwickelung rother Dämpfe in kalter rauchender Salpetersäure, unter beträchtlicher Wärmeentwickelung auf. Durch Wasser wird aus dieser Lösung ein weifser käsiger Niederschlag gefällt, welcher sich schnell absetzt. Die Flüssigkeit besitzt eine tiefgelbe Farbe. Wird der Niederschlag nach gehörigem Auswaschen mit kaltem Wasser in siedendem Alkohol gelöst, so schiefsen beim Erkalten weifse, seidenglänzende Krystalle an. Bei der Behandlung des Cumarins mit Salpetersäure ist eine starke Erhitzung besonders zu vermeiden, indem sich, wenn die Flüssigkeit in's Sieden geräth, sehr bald alles Cumarin in Picrinsalpetersäure verwandelt. Die Bildung einer kleinen Menge dieser Säure ist niemals zu vermeiden; von ihr rührt auch die gelbe Farbe der Mutterlauge her.

Delalande hat das oben erwähnte Zersetzungsproduct *Nitrocumarin* genannt und von seiner Formel für das Cumarin ausgehend, die Zusammensetzung :

$$C_{18}\left\{\begin{matrix}H_6\\ ON_4\end{matrix}\right\}O_4$$

dafür gegeben.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dafs dieser Ausdruck mit der Formel :

$$C_{18}\left\{\begin{matrix}H_5\\ NO_4\end{matrix}\right\}O_4$$

vertauscht werden mufs, wie sich unzweideutig aus folgender Analyse der geschmolzenen Krystalle erkennen läfst.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd gab nämlich folgende Resultate :

0,5675 Grm. Substanz gaben 1,1657 Grm. Kohlensäure und 0,1348 Grm. Wasser.

Hieraus berechnen sich die Procente :

Kohlenstoff 56,02

Wasserstoff 2,64,

welche ich mit den theoretischen Werthen der neuen Formel zusammenstelle :

		Theorie		Versuch
18 Aeq.	Kohlenstoff	1350,00	56,54	56,02
5 „	Wasserstoff	62,50	2,62	2,64
1 „	Stickstoff	175,25	7,34	„
8 „	Sauerstoff	800,00	33,50	„
1 „	Nitrocumarin	2387,75	100,00.	

Delalandes Formel verlangt folgende Procentzahlen :

Kohlenstoff 56,24

Wasserstoff 3,12.

Die Wasserstoffbestimmung, auf welche es hier vorzugsweise ankam, läfst keinen Zweifel über die Wahl der Formel.

Die Bildung des Nitrocumarins ist der des Nitrobenzols, des Nitrostyrols u. s. w. analog.

$$\underbrace{C_{18}\,H_6\,O_4}_{\text{Cumarin.}} + HO,\,NO_5 = \underbrace{C_{18}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Nitrocumarin.}} + 2\,HO$$

Was die Eigenschaften dieses Körpers anlangt, so habe ich den Angaben Delalande's nur wenig hinzuzufügen.

Das Nitrocumarin löst sich ziemlich schwer in siedendem Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt in feinen Nadeln aus, sobald diese Lösungsmittel nur ein Geringes unter ihren Siedpunkt erkalten.

Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 170° C.; höher erhitzt, sublimirt es ohne Zersetzung in weifsen, stark perlmutterglänzenden Krystallen.

Das Nitrocumarin löst sich in Alkalien mit tiefgelber, beinahe rother Farbe, welche auf Zusatz einer Säure wieder verschwindet, indem sich eine weifse, krystallinische Materie ausscheidet.

Ich habe diese Reaction etwas weiter verfolgt, indem ich hoffte, auf diesem Wege die der Cumarinsäure entsprechende *Nitrocumarinsäure* zu erhalten.

Nitrocumarin wurde zu dem Ende längere Zeit mit alkoholischer Kalilösung im Sieden erhalten, die gebildete Kaliverbindung mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die ausgeschiedene Substanz nach dem Auswaschen des Chlorkaliums aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Um diese Krystalle, welche ich für Nitrocumarinsäure hielt, von möglicher Weise noch beigemengtem Nitrocumarin zu reinigen, wurden sie in Ammoniak gelöst und der Ueberschufs desselben durch Kochen entfernt, wobei sich ein Theil der Substanz in weifsen Krystallflocken wieder ausschied. Diese Krystalle waren blofses Nitrocumarin, wie daraus hervorging, dafs sie, mit Wasser ausgewaschen, beim Erwärmen mit Kalilauge keine

Spur von Ammoniakgas entwickelten. Die von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirte, neutral reagirende Lösung lieferte, beim Vermischen mit salpetersaurem Silberoxyd, einen schön orangefarbenen, mit essigsaurem Bleioxyd einen pomeranzengelben Niederschlag. Beide Verbindungen waren in einer sehr beträchtlichen Menge Wassers mit gelber Farbe löslich, weniger in Alkohol und beinahe gar nicht in Aether, so dafs sie durch Auskochen mit letztgenannten Lösungsmitteln gereinigt werden konnten.

Ich habe diese Verbindungen sowohl, als auch die Substanz analysirt, welche durch Säuren daraus abgeschieden wird.

Die Blei- und Silberniederschläge sind *directe Verbindungen des Nitrocumarins* mit *Bleioxyd* und *Silberoxyd*, und der daraus abgeschiedene elektronegative Körper ist wieder *reines Nitrocumarin*.

Bei der Verbrennung dieser Substanz mit Kupferoxyd wurden nämlich folgende Zahlen erhalten:

0,2567 Grm. Substanz gaben 0,5338 Grm. Kohlensäure und 0,0672 Grm. Wasser.

In Procenten:

Kohlenstoff 56,71
Wasserstoff 2,90.

Das Nitrocumarin:

$$C_{18}\left|\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$$

enthält, wie oben angeführt wurde:

Kohlenstoff 56,54
Wasserstoff 2,62,

während der Nitrocumarinsäure:

$$HO,\ C_{18}\left|\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_5$$

die bedeutend abweichenden Procentzahlen:

Kohlenstoff 51,67
Wasserstoff 3,35

entsprechen würden.

Die Bleiverbindung wurde bei 100° C. getrocknet, durch Salpetersäure zersetzt und durch verdünnte Schwefelsäure gefällt.

0,6557 Grm. Nitrocumarinbleioxyd gaben 0,5548 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Hieraus ergiebt sich in Procenten ausgedrückt :

Bleioxyd 62,27,

welcher Bestimmung eine Verbindung :

$$3\ PbO,\ C_{18}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$$

am nächsten kommt, welche 63,66 pC. Bleioxyd enthalten würde.

Die Silberverbindung zersetzte sich im Wasserbade und wurde daher unter der Luftpumpe getrocknet.

Eine Bestimmung des Silbers durch Glühen der Verbindung, wobei indessen durch Verpuffung einiger Verlust herbeigeführt wurde, gab folgendes Resultat :

0,3037 Grm. Nitrocumarinsilberoxyd gaben 0,1526 Grm. Silber, was einem Procentgehalte von

Silberoxyd 53,97

entspricht.

Eine Verbindung des Nitrocumarins mit 2 Aeq. Silberoxyd :

$$2\ AgO,\ C_{18}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$$

würde 54,83 pC. Silberoxyd enthalten.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs das Nitrocumarin durch Sieden mit alkoholischer Kalilösung keine Zersetzung erfährt. Auch erhält man schon dieselben Blei- und Silberverbindungen, wenn man Nitrocumarin ganz einfach in Ammoniak löst und durch Blei- und Silbersalze fällt.

Ob die Nitrocumarinsäure durch vorsichtige Behandlung von Cumarin mit schmelzenden Alkalien erhalten werden kann, oder ob sie etwa direct aus der Cumarinsäure durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure sich darstellen läfst, mufs durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

Die Erzeugung dieser Säure würde von Interesse gewesen seyn. Aus den neuesten Untersuchungen von Zinin erhellt, dafs derartige Säuren unter dem Einflusse reducirender Agentien, des Schwefelwasserstoffs z. B., 2 Aeq. Wasserstoff gegen 4 Aeq. Sauerstoff, oder, wenn man will, Amidogen gegen Untersalpetersäure eintauschen.

Während sich aus den Nitrokohlenwasserstoffen auf diese Weise basische Körper erzeugen, bleibt der elektronegative Charakter der Nitrosäuren unverändert.

Die Benzoësäure z. B. liefert nach den vorhandenen Angaben folgende Reihe:

Benzoësäure	$HO, C_{14} H_5 O_3$
Nitrobenzoësäure	$HO, C_{14} \left\vert \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\vert O_3$
Amidobenzoësäure Benzamidsäure	$HO, C_{14} \left\vert \begin{matrix} H_4 \\ Ad \end{matrix} \right\vert O_3.$

War es möglich, aus der Cumarinsäure eine ähnliche Reihe von Körpern zu construiren, also:

Cumarinsäure	$HO, C_{18} H_7 O_5$
Nitrocumarinsäure	$HO, C_{18} \left\vert \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right\vert O_5$
Amidocumarinsäure	$HO, C_{18} \left\vert \begin{matrix} H_6 \\ Ad \end{matrix} \right\vert O_5,$

so schien sich auf diesem Wege eine Aussicht zu eröffnen, auf künstliche Weise *Hippursäure* darzustellen.

Amidocumarinsäure ist nämlich Nichts anderes als Hippursäure:

$$\underbrace{HO, C_{18} \left\vert \begin{matrix} H_6 \\ Ad \end{matrix} \right\vert O_5}_{\text{Amidocumarinsäure.}} = \underbrace{HO, C_{18} H_5 NO_5}_{\text{Hippursäure.}}$$

Ob eine Relation dieser Art wirklich existirt, müssen weitere Versuche, die ich in dieser Richtung anzustellen gedenke, entscheiden.

In dem Folgenden will ich kurz noch einige Versuche mittheilen, welche, zum Theil in demselben Sinne angestellt, bis jetzt zu keinem entscheidenden Resultate geführt haben.

Es war nicht unmöglich, dafs durch directe Einwirkung von Reductionsmitteln auf Nitrocumarin ein Amidocumarin gebildet werde, welches sich durch Behandlung mit Alkalien in die gesuchte Säure hätte überführen lassen.

Zu dem Ende wurde eine Quantität Nitrocumarin, unter Zusatz von Weingeist, einem Strome von Ammoniakgas ausgesetzt, bis eine vollständige Auflösung erfolgt war und durch diese tief rothgelb gefärbte Lösung während längerer Zeit Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet. Die Flüssigkeit, woraus sich selbst nach Verlauf mehrerer Tage kein Schwefel ausgeschieden hatte, wurde in einer Retorte abgedampft, bis kein Schwefelammonium mehr überging und hinterliefs nun, in einem flachen Gefäfse der Luft ausgesetzt, eine gelbe, schleimigzähe Masse, deren entschiedener Lauchgeruch einen Schwefelgehalt vermuthen liefs.

Bei längerem Stehen an der Luft nahm die schleimartige Masse eine wachsähnliche Consistenz an und erhärtete zuletzt zu einem harzartigen Körper, der, in Wasser unlöslich, von Alkohol und Aether mit ziemlicher Leichtigkeit aufgenommen wurde. Auch Ammoniak löste diesen Körper unter Zurücklassung einer kleinen Menge Schwefel; beim Sieden dieser Lösung schied sich aber mit dem verdampfenden Ammoniak ein Theil der Substanz wieder aus.

Die abfiltrirte, nahezu neutrale Lösung gab, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, einen bräunlichen, amorphen Niederschlag und lieferte mit Silber- und Bleisalzen hellgelbe Fällungen.

Mangel an Substanz hat es mir bis jetzt nicht gestattet,

eine gründliche Untersuchung dieser Körper vorzunehmen. Ich führe nur an, dafs die gelbe Bleiverbindung bei der Analyse 34,21 pC. Blei lieferte und dafs die aus dieser Bleiverbindung durch Säuren abgeschiedene organische Materie 9,55 pC. Schwefel enthielt.

Cumarin in Anthoxanthum odoratum.

Die Nachweisung von Cumarin in der Asperula odorata gab Grund zu der Vermuthung, dafs dieses Princip vielleicht auch in einigen anderen Pflanzen enthalten sey, in welchen man bisher Benzoësäure aufgefunden zu haben glaubte.

Vor einiger Zeit bereits hat Guillemette*) angegeben, dafs das krystallisirende Princip des *Melilotus officinalis*, welches früher für Benzoësäure gehalten worden war, ebenfalls nichts Anderes als Cumarin ist. Versuche, welche ich mit den aus dieser Pflanze gewonnenen Krystallen anstellte und namentlich ihre vollständige Ueberführung in Salicylsäure, bestätigten diese Angabe.

Von den übrigen Pflanzen, welche Benzoësäure enthalten sollen, gelang es mir bisher nur noch *Anthoxanthum odoratum* zu erhalten, die auf den meisten Wiesen vorkommende Grasart, welcher der eigenthümliche, angenehme Geruch des Heues zugeschrieben wird.

Zur Prüfung der Pflanze auf Cumarin verfuhr ich in ähnlicher Weise, wie beim Waldmeister. Ich erhielt weifse Krystalle, die in Geruch und Geschmack, sowie in allen ihren Eigenschaften von Cumarin nicht zu unterscheiden waren. Durch Schmelzen dieser Krystalle mit Kalihydrat und Prüfung des Zersetzungsproductes mit Eisenchlorid, die augenblicklich eine intensiv violette Färbung zur Folge hatte, wurde die Anwesenheit

*) Journ. de Pharm. 1835 S. 172 und Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XIV S. 324.

gebildeter *Salicylsäure* nachgewiesen, die das Vorhandenseyn von *Cumarin* in der ursprünglichen Substanz zur Gewiſsheit erhob.

Man hat die in dem Organismus der *grasfressenden* Thiere auftretende *Hippursäure* mehrfach von der vermeintlichen Benzoësäure des Anthoxanthum odoratum hergeleitet. Die Umbildung, welche die Benzoësäure im Thierkörper erleidet, schien in hohem Grade für eine solche Ansicht zu sprechen.

Es wäre wünschenswerth gewesen, einen Aufschluſs zu gewinnen, ob etwa das Cumarin im animalischen Organismus dieselbe Veränderung erfährt. Die betäubende Wirkung aber, welche eine gröfsere Quantität dieser Substanz hervorbringt, verhinderte directe Versuche zur Entscheidung dieser Frage.

Beiträge zur Kenntniſs des Einflusses des chemischen Momentes im Boden auf die Vertheilung der Pflanzen;

von Dr. *F. Hruschauer*,
ordentlichem öffentlichem Professor an der Universität zu Gratz.

Man hat nicht mit Unrecht die auf einer oder der andern Bodenart ausschliefslich vorkommenden Pflanzen *bodenstete* oder bei geringerem Abhängigkeitsverhältnisse von derselben *bodenholde* Pflanzen genannt. Ja die Flora gewisser Gebirgsarten unterscheidet sich oft so merklich von der Flora anderer, daſs sie dem Geologen als Leitfaden bei seinen Untersuchungen dienen kann. Nicht selten trifft man jedoch Pflanzen auf Gebirgsarten wachsend, denen sie nicht eigenthümlich angehören. Z. B. kalkstete Pflanzen, ausnahmsweise auf Gneis und Glimmerschiefer,

und umgekehrt Pflanzen, die in der Regel nur den Thonschiefer- u. s. w. Gebirgen eigen sind, auf Kalkboden u. s. w. Man hat defshalb früher den Einflufs des chemischen Momentes des Bodens auf die Vertheilung der Pflanzen vom botanischen Standpunkte aus bezweifeln zu können geglaubt, in der Meinung, dafs dergleichen Anomalien allein eine Folge der ähnlichen physikalischen Beschaffenheit, welche oft sehr differente Bodenarten bei ihrer Verwitterung annehmen, seyen. Solche Ausnahmen in der Vertheilung der Pflanzen sind jedoch nur scheinbar; unterwirft man die auf solchen, denselben in der Regel nicht zukommenden Bodenarten wachsenden Pflanzen einer Untersuchung, so findet man, dafs ihre unorganischen Bestandtheile noch immer im Einklange stehen mit jenen, welche sie auf dem ihnen allgemein als entsprechend angenommenen Boden vegetirend uns darbieten, ja untersucht man die Gebirgsarten, durch deren Verwitterung diese Bodenarten entstehen, so trifft man in ihnen sicher die unorganischen Bestandtheile, welche die auf ihnen wachsenden Pflanzen zu ihrem Gedeihen benöthigen.

Professor Unger hat schon im Jahre 1837 in der allgemeinen botanischen Zeitung (20. Jahrgang Bd. II) und in einem Vortrage bei der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Prag, vom geognostischen und botanischen Standpunkte aus diese Anomalien als nur scheinbar aufzuklären und die Einwendungen zu entkräften gesucht, welche ihm von den Botanikern, als einem frühzeitigen Vertheidiger der Wichtigkeit der chemischen Beschaffenheit des Bodens, und dafs dieselbe bestimmend auf das Vorhandenseyn von gewissen, irgend einer Unterlage ausschliefsend zukommenden Pflanzen einwirkt, gemacht wurden *).

Die Umgebung von Gratz liefert Gelegenheit, solche Ano-

*) Ueber den Einflufs des Bodens auf die Vertheilung der Pflanzen u. s. w. von F. Unger, Wien 1835 bei Rohrmann und Schweigert.

malien in der Vertheilung der Pflanzen zu beobachten *). So trifft man z. B. bei Guttenberg in einer vom Raabflusse durchströmten, fast unzugänglichen Schlucht die Erica herbacea L., eine der auszeichnetsten sogenannten kalksteten Pflanzen auf glimmerschieferartigem Gneis in grofser Verbreitung und voller Ueppigkeit vegetiren. Diese Erica wurde von mir in Betreff ihrer unorganischen Bestandtheile einer Untersuchung unterworfen, deren Resultat ich im Nachfolgenden mittheile. Der glimmerschieferartige Gneis von Guttenberg, auf dem sie vorkommt, ist ein Gemenge von hemiprismatischem Talkglimmer, rhomboëdrischem Quarz und orthotomem Feldspath (Mohs). Die chemische Analyse, welche in untenstehender Anmerkung mitgetheilt wird, weifst nach, dafs er kalkhaltig ist **).

---

*) Unger in obiger Abhandlung in der allgemeinen botanischen Zeitung S. 630.

**) Die *qualitative* Analyse des glimmerschieferartigen Gneises wies folgende Bestandtheile nach : Kali, Natron, Kalk, Bittererde, Eisenoxydul, Thonerde, Schwefelsäure, Kieselerde und Hydratwasser.

Quantitative Analyse. 6,520 Grm. bei 100° getrockneten Minerals verloren, beim Glühen in einem bedeckten Tiegel 0,136 = 2,086 pC. Der Rest (6,384 Grm.) wurde durch Behandeln mit Flufsspath und Schwefelsäure zerlegt und ausgewaschen; nachdem das Eisen, die Thonerde und die Bittererde auf die bekannte Weise abgeschieden waren, wurde zur Trockne eingedampft und geglüht, der Rückstand von schwefelsauren Alkalien wog 0,860 Grm., seine Auflösung lieferte mit Platinchlorid 0,680 Grm. Kaliumplatinchlorid=0,13144 Grm. Kali, diefs entspricht 0,3615 Grm. schwefelsaurem Kali, es bleibt daher 0,4985 Grm. schwefelsaures Natron = 0,21993 Grm. Natron.

1,406 Grm. Mineral wurden mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, es wurden erhalten : 0,880 Grm. Kieselerde, 0,055 Grm. Eisenoxyd = 0,049 Grm. Eisenoxydul. Ferner 0,320 Grm. Thonerde, 0,029 Grm. kohlensaurer Kalk, 0,016 Grm. phosphorsaure Bittererde, 0,074 Grm. schwefelsaurer Baryt = 0,025 Grm. Schwefelsäure.

Daher procentische Zusammensetzung des Minerals :

Erica herbacea L.

(Vom glimmerschieferartigen Gneis).

Direct gefunden in 100 Theilen :

Kali	12,05
Natron . . .	9,89
Kalk	19,50
Magnesia . .	13,25
Eisenoxyd . .	1,63
Schwefelsäure .	2,21
Phosphorsäure .	18,28
Kieselerde . .	6.85
Chlor	2,06
Kohlensäure .	1,08
Kohle	13,05
	99,85.

Wird nach Abzug der Kohlensäure und der Kohle die Schwefelsäure als schwefelsaurer Kalk, das Chlor als Chlornatrium berechnet, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen :

Kieselerde	62,59
Wasser	2,09
Eisenoxydul	3,48
Thonerde	22,76
Bittererde	0,43
Kalk	1,16
Kali	2,02
Natron	3,37
Schwefelsäure	1,78
	99,68.

Der Natrongehalt des Minerals läfst sich von einem Feldspathe herleiten, der, wenn er im Trachyte vorkommt, nach Abich u. a. immer natronhaltig ist, und solche Trachytmassen sind nicht gar ferne von Guttenberg.

		Sauerstoffgehalt
Kali	14,13	2,39
Natron	9,48	2,42
Kalk	21,06	5,91
Magnesia	15,54	5,96
Eisenoxyd	1,91	„
Schwefelsaurer Kalk .	4,40	„
Phosphorsäure . . .	21,44	„
Kieselerde	8,04	„
Chlornatrium . . .	4,00	„
	100,00	16,68.

Aschenprocente der bei 100° getrockneten Pflanze (ohne Früchte) = 1,301.

Bei dieser, sowie bei den nachfolgenden Aschenanalysen, habe ich die von Dr. Will und Fresenius angegebene Methode befolgt *). Die Phosphorsäurebestimmungen wurden nach der in neuerer Zeit von Dr. Fresenius vorgeschlagenen Methode mittelst Bittererde vorgenommen **).

Um einen Vergleich mit den unorganischen Bestandtheilen derselben Pflanze anstellen zu können, wenn sie auf dem ihr zuständigen Kalkboden gedeiht, wurde sie vom Uebergangskalke ***) (Devonische Formation) des Gayerkogels bei Gratz gesammelt und ihre Asche untersucht.

Erica herbacea L.

(Vom Uebergangskalke).

Direct gefunden in 100 Theilen :

---

*) Diese Annalen Bd. L.

**) Ebendaselbst Bd. LV S. 109.

***) Er enthält Thon, und wo er dolomitisch wird, Bittererde.

Kali	28,61
Natron . . .	1,34
Kalk	22,87
Magnesia . .	9,59
Eisenoxyde . .	3,53
Schwefelsäure .	1,73
Phosphorsäure .	9,68
Kieselerde . .	5,88
Chlor . . .	1,05
Kohlensäure .	5,38
Kohle . . .	11,22
	100,88.

Wird nach Abzug der Kohlensäure und der Kohle die Schwefelsäure als schwefelsaurer Kalk, das Chlor als Chlornatrium berechnet, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen :

		Sauerstoffgehalt
Kali	34,04	5,76
Natron	0,49	0,12
Kalk	25,65	7,20
Magnesia	11,41	4,37
Eisenoxyd	4,21	»
Schwefelsaurer Kalk .	3,62	»
Phosphorsäure . . .	11,52	»
Kieselerde	6,99	»
Chlornatrium . . .	2,07	»
	100,00	17,45.

Aschenprocente der bei 100° getrockneten Pflanze (ohne Früchte) = 0,841.

Auf dem Uebergangskalke bei St. Gotthart, in der Nähe unserer Stadt, findet man die Sessleria caerulea Ard. und die

Festuca ovina, v. glauca Koch (Festuca glauca Schrad., eine auf Kalk beständige Varietät der Festuca ovina). Diese beiden Grasarten schienen mir eine Gelegenheit zur Beantwortung der Frage darzubieten, ob Pflanzen aus der Familie der Gräser, welche durch ihren Kieselerdegehalt ausgezeichnet sind, sobald sie auf Kalkboden erscheinen, auch eine gröfsere Menge Kalk unter ihren unorganischen Bestandtheilen besitzen. Es wurden diese beiden Pflanzen ohne Früchte eingesammelt und eingeäschert.

Die Untersuchung ihrer Asche lieferte folgende Resultate:

Direct gefunden in 100 Theilen:

	Festuca glauca Schrad	Sessleria caerulea Ard.
Kali	13,75	7,28
Natron . . .	10,30	8,49
Kalk	19,18	13,50
Magnesia . .	6,72	5,06
Eisenoxyd . .	2,38	4,69
Schwefelsäure .	3,62	4,63
Phosphorsäure .	8,79	12,24
Kieselerde . .	17,47	21,50
Chlor . . .	0,42	1,79
Kohlensäure .	1,00	6,03
Kohle	15,90	13,83
	99,53	99,04.

Wird nach Abzug der Kohlensäure und der Kohle die Schwefelsäure als schwefelsaurer Kalk, das Chlor als Chlornatrium berechnet, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen:

	Festuca glauca		Sessleria caerulea	
		Sauerstoffgehalt		Sauerstoffgehalt
Kali	16,66	2,81	9,24	1,56
Natron	12,02	3,07	8,76	2,24
Kalk	20,18	5,66	13,04	3,66
Magnesia	8,14	3,12	6,42	2,46
Eisenoxyd	2,88	»	5,95	»
Schwefelsaurer Kalk .	7,45	»	9,98	»
Phosphorsäure . . .	10,65	»	15,54	»
Kieselerde	21,17	»	27,30	»
Chlornatrium . . .	0,85	»	3,77	»
	100,00	14,66	100,00	9,92.

Aschenprocente der bei 100° getrockneten Festuca glauca = 3,312.

Aschenprocente der bei 100° getrockneten Sessleria caerulea = 4,647.

Neben den eben erwähnten beiden Grasarten trifft man eine üppige Kalkvegetation, z. B. Seseli glaucum L., Convallaria Polygonatum L., Cynanchum Vincetoxicum P., Anthericum ramosum L., Buphthalmum salicifolium L., Mellitis mellissophyllum L., Geranium sanguineum L., Coronilla coronata Dec., Sorbus Aria Crantz. Pyrus Amelanchier Willd u. s. w. Das Holz sammt Rinde der beiden letzteren ausgezeichnet kalksteten Pflanzen lieferte eine Asche, welche ich, um einen neuen Beweis für die Wichtigkeit der chemischen Beschaffenheit der Unterlage auf die Möglichkeit des Wachsthumes gewisser Pflanzen herzustellen, einer Untersuchung unterwarf und folgende Zusammensetzung fand.

Direct gefunden in 100 Theilen :

	Sorbus Aria Crantz.	Pyrus Amelanchier Willd.
Kali	6,77	2,71
Natron . . .	10,56	5,02
Kalk	36,17	49,71
Magnesia . . .	5,98	3,28
Eisenoxyd . .	0,40	0,28
Schwefelsäure .	0,63	0,55
Phosphorsäure .	5,57	2,46
Kieselerde . .	0,21	0,34
Chlor	Spuren	Spuren
Kohlensäure . .	27,16	29,16
Kohle	6,83	8,25
	100,28	100,76.

Wird nach Abzug der Kohlensäure und der Kohle die Schwefelsäure als schwefelsaurer Kalk, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen:

	Sorbus Aria.		Pyrus Amelanchier.	
		Sauerstoffgehalt		Sauerstoffgehalt.
Kali	10,21	1,72	4,21	0,70
Natron	15,93	4,08	7,80	1,99
Kalk	53,90	15,13	76,64	21,51
Magnesia	9,02	3,47	5,10	1,96
Eisenoxyd	0,60	„	0,44	„
Schwefelsaurer Kalk .	1,62	„	1,46	„
Phosphorsäure . . .	8,40	„	3,82	„
Kieselerde	0,32	„	0,53	„
	100,00	24,40	100,00	26,16.

Aschenprocente des bei 100° getrockneten Holzes von Sorbus Aria = 1,612.

Aschenprocente des bei 100° getrockneten Holzes von Pyrus Amelanchier = 3,644.

Vergleicht man die Aschenanalysen der beiden Erica herbacea, so erfährt man, dafs auch jene vom Gneis reichlich Kalk besitzt, sie steht zwar der vom Uebergangskalke genommenen in dieser Beziehung etwas nach, allein enthält dafür mehr Bittererde. Die Analyse des glimmerschieferartigen Gneises, auf dem die Erica von Guttenberg wuchs, wies Kalk und Bittererde nach. Die sehr geringe Menge derselben erklärt, warum aufser der erwähnten Erica herbacea keine anderen kalksteten Pflanzen sich daselbst anzusiedeln vermochten (nur die kalkholden Sedum Telephium L., Sambucus Ebulus L. und Luzula albida Dec., waren hier und da zu treffen), denn allen krautartigen kalksteten Pflanzen konnte der wenig kalkhaltige Gneisboden nicht entsprechen, dagegen die langsam wachsende Erica herbacea sich allein mit der vorhandenen Kalkquantität bei dem geringen Verbrauche desselben zufrieden stellen konnte.

Aus der Analyse der Festuca glauca und Sessleria caerulea ergiebt sich, dafs beide Grasarten in ihrer Asche durch Kieselerdegehalt ausgezeichnet, beinahe ebensoviel Kalk (und Bittererde) enthalten, also nothwendig den Kalkboden bedürfen, der ihnen diese Bestandtheile liefert, auf dem sie auch der Erfahrung zu Folge *allein* vorkommen.

Bei Sorbus Aria und Pyrus Amelanchier beträgt der Kalk nahe $^4/_5$ der Aschenbestandtheile, sie gedeihen auch nur auf einer Kalkunterlage.

Professor Unger macht noch bei einer anderen Gelegenheit *) aufmerksam auf eine weitere Anomalie im Vorkommen der kalksteten Pflanzen auf Trachyt und Basalt.

Auch hier liegt der Grund zweifelsohne darin, dafs diese Gebirgsarten bei ihrer Verwitterung eine in physikalischer

*) Steiermärkische Zeitschrift, Jahrgang 5. S. 115 und 123.

Beziehung dem Kalkboden ähnliche Unterlage bilden und den Pflanzen noch überdiefs die nöthige Menge Kalk liefern können. Ich hoffe, vereint mit Unger, in einer weiteren Arbeit diese Anomalien aufklären zu können.

Ueber die Salpetersäurebildung bei eudiometrischen Verbrennungen Stickstoff enthaltender Gase; von Dr. *H. Kolbe.*

(Gelesen vor der »London Chemical Society« im Mai 1846.)

Bei der eudiometrischen Analyse eines Gasgemenges, welches aus 90 Thl. Grubengas und 10 Thl. Stickstoff bestand, habe ich wiederholt beobachtet, dafs nach der Verbrennung mehr Sauerstoff verschwunden war, als die Rechnung voraussetzte. Die Entzündung war jedesmal von einer so starken Wärmeentwickelung begleitet, dafs sich Quecksilber verflüchtigte und als eine dünne, graue Schicht die freie Innenfläche des Eudiometers bedeckte. Nachdem die zur Absorption der gebildeten Kohlensäure eingeführte Kalikugel das rückständige Gasvolumen entwässert hatte, fand sich die graue durchsichtige Quecksilberschicht aufserdem noch mit zahllosen kleinen, weifsen Krystallnadeln bedeckt, deren Verhalten gegen Wasser, Salzsäure und Aetzkali hinlänglich bewies, dafs sie Quecksilberoxydul als Basis enthielten.

Wenn jene Krystalle, was die bekannten Versuche von Cavendish über Salpetersäurebildung mehr als wahrscheinlich machen, aus salpetersaurem Quecksilberoxydul bestehen, so findet die erwähnte übermäfsige Volumenverminderung in deren Bildung eine einfache und genügende Erklärung.

Um mich zu überzeugen, ob jener Fehler allein durch die Gegenwart von Stickstoff bedingt sey, vermischte ich im Eudiometer*) über Quecksilber ein gemessenes Volumen reines Wasserstoffgas mit einem Ueberschufs von Sauerstoff und beobachtete die Volumenverminderung nach der Verbrennung.

(Bei diesen und den nachfolgenden Versuchen sind die beobachteten Volumina stets mit Wasserdampf gesättigt gewesen und als solche in Rechnung gebracht).

Versuch I.

	beob. Vol.	Temp. °C.	Barom. mm.	Höhe d. Quecksilbersäule über dem Niveau der Wanne. mm.	Corr. Vol. bei 1 M. Druck und 0° C.
Wasserstoffgas	78,8	11,2	764,7	366,0	29,4
Nach Zul. v. O	137,6	11,0	764,7	305,2	59,5
N. d. Verbrenn.	45,6	11,0	764,7	400,3	15,5.

Versuch II.

		°C.	mm.	mm.	
Wasserstoffgas	145,5	12,0	764,7	297,9	63,6
Nach Zul. v. O	281,4	11,5	764,7	162,1	159,9
N. d. Verbrenn.	146,5	11,3	764,7	296,5	64,4.

Wenn man aus dem in Folge der Verbrennung verschwundenen Gasvolumen die Menge des verbrannten Wasserstoffs berechnet, so erhält man genau die dem angewandten Wasservolumen entsprechende Zahl :

*) Zu obigen Versuchen diente ein mit eingeätzter Millimetereintheilung versehenes, genau calibrirtes Eudiometer, an dem sich mittelst der Spiegelablesung noch $^1/_{10}$ Millimeter mit aller Schärfe bestimmen liefs. Auch sind alle Vorsichtsmafsregeln angewandt, durch welche Bunsen die möglichen Fehlerquellen vermeidet. Das Quecksilber war zuvor durch mehrtägige Behandlung mit mäfsig concentrirter Salpetersäure gereinigt und besafs alle Eigenschaften des reinen Metalls.

	I.	II.
Angewandtes Wasserstoffgas	29,4	63,6
Berechnetes »	29,4	63,6.

Jene Uebereinstimmung zeigt deutlich, dafs bei der Entzündung eines Knallgases mit überschüssigem Sauerstoff das Quecksilber an und für sich nicht oxydirt wird. Auch hier sublimirte eine reichliche Menge Quecksilber, aber von den genannten Krystallen war nach dem Entwässern des rückständigen Gases keine Spur wahrzunehmen.

Als ich darauf jene Versuche dahin abänderte, dafs ich einem ähnlichen Knallgasgemenge noch eine kleine Menge atmosphärischer Luft beimischte (deren Sauerstoffgehalt zu 20,9 pC. berechnet ist), erhielt ich folgende, von jenem sehr abweichende Resultate :

Versuch III.

	beob. Vol.	Temp °C.	Barom. mm.	Quecksilbersäule über der Wanne. mm.	Corr. Vol. b. 1 M. Druck und 0° C.
Atmosph. Luft	76,8	8,8	767,9	367,2	29,2
Nach Zul. v. H	246,0	8,8	768,2	197,0	134,1
» » » O	402,9	9,5	768,3	45,8	277,8
N. d. Verbrenn.	225,1	9,6	768,4	218,2	117,6.

Versuch IV.

		°C.	mm.	mm.	
Atmosph. Luft	79,2	8,4	773,0	364,2	30,7
Nach Zul. v. H	250,4	8,5	773,7	192,4	139,1
» » » O	391,7	8,5	773,7	55,8	269,4
N. d. Verbrenn.	200,3	8,6	773,4	241,9	101,5.

	III.	IV.
Angewandtes Wasserstoffgas	104,9	108,4
Berechnetes »	106,8	111,9.

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich die Unmöglichkeit, brennbare, Stickstoff enthaltende Gase auf die gewöhnliche

Weise durch Verbrennung mit Sauerstoff quantitativ zu bestimmen, weil durch die gleichzeitige Oxydation des Stickstoffs ein Fehler entsteht, wodurch in den beiden letzten Versuchen 2 bis 3 pC. Wasserstoff mehr gefunden sind, als wirklich verbrannt war, und welcher unter ungünstigeren Bedingungen eine noch gröfsere Abweichung zur Folge haben kann. Ungeachtet der Verdünnung mit Luft, war die Verbrennungstemperatur immer noch so hoch, dafs sich die freie Innenwand des Eudiometers mit sublimirtem Quecksilber bekleidete, auf welchem eine Menge jener mikroscopischen Krystallnadeln zum Vorschein kam, sobald das rückständige Gas durch Chlorcalcium entwässert war.

Eine derjenigen Bedingungen, welche im obigen Falle zur Entstehung der Salpetersäure unerläfslich scheinen, ist die hohe Verbrennungstemperatur der Gase. Die Erniedrigung derselben bis zu einer gewissen Grenze reicht hin, die Oxydation des Stickstoffs gänzlich zu verhindern. Diefs gelingt am besten dadurch, dafs man die brennbaren Gase vor der Entzündung mit dem ein-, zwei- bis dreifachen Volumen atmosphärischer Luft verdünnt, wobei offenbar die Genauigkeit der Analysen nicht im Mindesten leidet.

Die nachstehende Analyse, wo Wasserstoff mit dem zweifachen Volumen Luft und aufserdem mit einer hinreichenden Menge Sauerstoff gemischt, verbrannt wurde, wird genügen, um jene Behauptung zu rechtfertigen, welche ich aufserdem noch durch eine Reihe anderer Versuche bestätigt gefunden habe.

		°C.	mm.	Quecksilbersäule über der Wanne. mm.	Corr. Vol. b. 1 M. Druck und 0° C.
Atmosph. Luft	212,3	14,2	756,9	244,8	100,9
Nach Zul. v. H	282,7	15,1	757,4	175,3	152,5
» » » O	321,6	15,4	758,3	137,3	185,1
N. d. Verbrenn.	221,7	14,7	758,5	234,0	107,7.

	angewandt	berechnet
Wasserstoff	51,6	51,6.

Prof. Bunsen hat die Güte gehabt, mir über diesen Gegenstand die folgende sehr interessante Versuchsreihe mitzutheilen, welche auf's Deutlichste zeigt, wie die Salpetersäurebildung bei der Verbrennung explosiver Gasgemenge sich grade in dem Maſse vermindert, als die Verdünnung derselben mit atmosphärischer Luft zunimmt. Er vermischte nämlich ein constantes Volumen atmosphärischer Luft in abnehmenden Verhältnissen mit reinem Knallgas, welches durch Elektrolyse des Wassers dargestellt war und erhielt bei der Verbrennung desselben die folgenden Zahlen :

100 Vol. Luft hinterlieſsen, nach dem Verbrennen mit 259,70 Vol. Knallgas, 86,15 Vol.

100 Vol. Luft hinterlieſsen, nach dem Verbrennen mit 226,86 Vol. Knallgas, 88,56 Vol.

100 Vol. Luft hinterlieſsen, nach dem Verbrennen mit 84,98 Vol. Knallgas, 99,19 Vol.

100 Vol. Luft hinterlieſsen, nach dem Verbrennen mit 63,21 Vol. Knallgas, 99,97. Vol.

100 Vol. Luft hinterlieſsen, nach dem Verbrennen mit 48,98 Vol. Knallgas, 99,99 Vol.

100 Vol. Luft hinterlieſsen, nach dem Verbrennen mit 40,00 Vol. Knallgas, 100,10 Vol.

100 Vol. Luft hinterlieſsen, nach dem Verbrennen mit 36,39 Vol. Knallgas, 100,36 Vol.

100 Vol. Luft hinterlieſsen, nach dem Verbrennen mit 21,20 Vol. Knallgas, 100,79 Vol.

100 Vol., Luft mit 11 Vol. Knallgas gemengt, verbrannte nicht mehr.

Hieraus ergiebt sich zugleich, daſs man die Verbrennung brennbarer, Stickstoff enthaltender Gase in nicht zu weiter Ferne von der Grenze vornehmen muſs, wo das Gasgemenge unentzündlich wird. Dieser Punkt läſst sich bei Gasen von unbekannter Zusammensetzung durch einen vorläufigen Versuch leicht

ausfindig machen, indem man das Gas, welches zuvor von Kohlensäure u. s. w. befreit ist, mit nahe dem doppelten Volumen Sauerstoff vermischt (welche Menge eben hinreichen würde, wenn das Gas aus reinem Grubengase bestände) und von dieser Mischung nach und nach kleine Portionen in ein Eudiometer überfüllt, welches bereits ein bekanntes Volumen Luft enthält, bis der elektrische Funken eine Entzündung bewirkt. Hat man z. B. auf diese Weise gefunden, dafs 50 Vol. jener Mischung mit 100 Vol. Luft sich eben entzünden lassen, so wird man in Uebereinstimmung mit obigen Versuchen das Volumen der ersteren verdreifachen können, ohne dafs sich bei der Verbrennung Salpetersäure erzeugt. Bei der eudiometrischen Analyse selbst würde man daher das zu analysirende Gas geradezu mit dem doppelten Volumen atmosphärischer Luft und aufserdem noch mit der erforderlichen Menge Sauerstoff vermischen. Natürlich läfst sich auf diese Weise auch ausfindig machen, ob die zu untersuchenden Gase überhaupt noch eine Verdünnung mit Luft erfordern.

Ueber die Verbindungen der Phosphorsäure mit Anilin;

von *Eduard Chambers Nicholson.*

Unter den anorganischen Säuren ist keine so ausgezeichnet durch die Zahl und Verschiedenheit ihrer Verbindungen mit Basen, wie die Phosphorsäure. Die eigenthümlichen und verschiedenen Reactionen der Salze dieser Säure wurden zuerst

genauer erklärt durch Prof. Graham in seiner bekannten Abhandlung, die im Jahr 1833 erschien *).

So viel übrigens auch die Untersuchungen Graham's zum klareren Verständnifs der phosphorsauren Salze beigetragen haben, so ist doch nicht zu verkennen, dafs das Studium dieser Verbindungen noch lange nicht erschöpft ist, und ich glaube daher, dafs jeder Beitrag in dieser Hinsicht annehmbar seyn wird.

Die folgenden Versuche wurden in dem Laboratorium und unter der Leitung des Hrn. Prof. Hofmann angestellt, dem ich für seine schätzbare Belehrung sehr verpflichtet bin, und beziehen sich auf die Verbindungen der Phosphorsäure mit einer grofsen und interessanten Gruppe von Körpern, nämlich mit den Alkaloïden.

Es ist auffallend, dafs diese Klasse von Salzen bis jetzt nicht genauer untersucht wurde; in der That ist kaum die Zusammensetzung eines einzigen phosphorsauren Salzes mit organischer Basis mit einiger Sicherheit bekannt.

Die Frage war interessant, ob diese Basen, welche mit einbasischen Säuren sich genau wie die Metalloxyde verhalten, auch fähig sind, sich mit mehrbasischen Säuren in denselben Verhältnissen zu verbinden.

Da keine Versuche in dieser Richtung angestellt sind, so konnte man nur der Analogie nach auf einige Aehnlichkeit mit den unorganischen phosphorsauren Salzen aus den Verbindungen der Phosphorsäure mit Ammoniak schliefsen, da, wie es scheint, das Ammoniak der Typus der organischen Basen ist. In der That ist ein phosphorsaures Ammoniak bekannt, was 2 Aeq. Ammoniak enthält; aber es blieb immer noch zu entscheiden, ob auch

*) Philosoph. Transact. of the Royal Society of London Part II. 1833. Researches on the Arseniates, Phosphates and modifications of phosphoric acid, by Graham, und diese Ann. Bd. XII S. 1.

die eigentlichen Alkaloïde in dem Verhältnifs von zwei oder mehr Aequivalenten sich mit 1 Aeq. Phosphorsäure verbinden.

Die einzige Analyse eines phosphorsauren Salzes mit organischer Basis wurde von Régnault publicirt. Dieser Chemiker bestimmte den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff in dem phosphorsauren Strychnin *). Er betrachtete das von ihm analysirte Salz, als bestehend aus 1 Aeq. Phosphorsäure und 1 Aeq. Strychnin und Wasser :

$$HO, C_{42} H_{22} N_2 O_4, PO_5.$$

Régnault's Formel für das Strychnin wurde indessen durch Liebig **) geändert, indem er zeigte, dafs dieses Alkaloïd 1 Aeq. Kohlenstoff mehr enthält, wonach seine Formel $C_{44} H_{22} N_2 O_4$ wird; es ist daher klar, dafs die Zusammensetzung des phosphorsauren Salzes von Régnault durch folgende Formel ausgedrückt werden mufs :

$$HO, C_{44} H_{22} N_2 O_4, 2\,HO + PO_5,$$

wie auch Liebig ***) bereits bemerkt hat, und wie es sich aus folgender Vergleichung der Resultate der Analyse und der auf 100 Theile berechneten Formel ergiebt, wobei das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 75 angenommen wurde :

		berechnet		gefunden
44 Aeq.	Kohlenstoff	3300,0	59,23	59,85
26 „	Wasserstoff	325,0	5,83	5,85
2 „	Stickstoff	354,0	6,55	„
7 „	Sauerstoff	700,0	12,66	„
1 „	Phosphorsäure	892,3	15,73	„
1 „	phosphors. Strychnin	5571,3	100,00.	

*) Diese Annal Bd. XXVI S. 37.

**) Ebendaselbst S. 58.

***) Handwörterbuch der Chemie von Liebig und Poggendorff Bd. I S. 707.

Diese Zahlen zeigen deutlich, dafs das phosphorsaure Strychnin, welches Régnault untersuchte, ein gewöhnliches phosphorsaures Salz ist, entsprechend dem phosphorsauren Natron mit 1 Aeq. fixer Basis.

Aufserdem führt Dr. Thompson *) eine Analyse des phosphorsauren Morphin von Dr. Gilbert an, woraus man indessen keinen Schlufs auf die Zusammensetzung dieses Salzes machen kann, da diese Analyse durchaus unvollständig ist.

Da es einerlei, ob die Basis, welche ich zu meinen Versuchen nahm, ein natürliches Alkaloïd, oder ein künstlich in dem Laboratorium erzeugtes war, so wählte ich das Anilin, weil ich es für besonders geeignet hielt, indem diese Basis gewöhnlich leicht krystallisirbare Salze bildet.

I. *Verbindungen der dreibasischen Phosphorsäure mit Anilin.*

1) Phosphorsaures Salz mit 2 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Wasser.

Wenn man Anilin im Ueberschufs zu einer concentrirten Lösung dreibasischer Phosphorsäure setzt, so wird die Mischung sogleich fest und bildet eine weifse krystallinische Masse; nach dem Trocknen und Auspressen in einer grofsen Menge kochenden Weingeists gelöst und durch einen erwärmten Trichter filtrirt, erstarrte die Lösung beim Abkühlen zu Krystallen, welche, nachdem sie zwischen Fliefspapier ausgepreſst waren, zuletzt auf warmen porösen Ziegelsteinen getrocknet wurden.

Dieses Salz bildet im getrockneten Zustand schön fleischfarbige permutterglänzende Blättchen, welche man leicht für thionursaures Ammoniak halten könnte, ganz ohne Geruch und von

*) Pharmac. Journ. Vol. II. p. 500.

schwachsaurer Reaction auf Lackmus. Sie sind leicht löslich in Aether und Wasser; wenig in kaltem Alkohol, sehr löslich aber in heifsem, so dafs beim Abkühlen die ganze Lösung fest wird. Das Salz kann nicht bei 100° C. getrocknet werden, weil es bei dieser Temperatur Anilin verliert, indem es roth wird. Es schmilzt bei gelinder Wärme und bei gesteigerter Temperatur geht Anilin weg, worauf es Metaphosphorsäure enthält.

Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben :

I. 0,419 Grm. Salz 0,774 Grm. Kohlensäure und 0,227 Grm. Wasser.

II. 0,646 Grm. Salz 1,183 Grm. Kohlensäure und 0,356 Grm. Wasser.

III. 1,000 Grm. Salz mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gaben 1,461 Grm. dreibasisch-phosphorsaures Silberoxyd.

Diesen Bestimmungen entsprechen die Procente :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	50,38	49,94	»
Wasserstoff	6,01	6,19	»
Phosphorsäure	»	»	24,86

welche zu folgender Formel führen :

$$2\,(HO,\ C_{12}\ H_7\ N),\ HO,\ PO_5,$$

wie sich aus der Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt :

		Theorie		gefunden
24 Aeq.	Kohlenstoff	1800,0	50,57	50,16
17 „	Wasserstoff	212,5	5,97	6,10
2 „	Stickstoff	354,1	9,97	»
3 „	Sauerstoff	300,0	8,42	»
1 „	Phosphorsäure	892,3	25,07	24,86.

Dieses Salz entspricht dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron : 2 NaO, HO, PO_5, sowie dem Ammoniaksalz von der nämlichen Constitution.

Es ist, wie das Ammoniaksalz, wasserfrei, aber weicht von ihm durch die vorhin erwähnte saure Reaction ab, indem es wie alle anderen Anilinsalze, nicht fähig ist, die saure Reaction der Säuren aufzuheben.

2) Phosphorsaures Anilin mit 1 Aeq. Anilin und 2 Aeq. Wasser.

Man erhält dieses Salz, indem man dreibasische Phosphorsäure zu dem eben erwähnten Salze bringt, so lange noch ein Niederschlag mit Chlorbarium erfolgt und im Wasserbade abdampft. Nach Verlauf weniger Stunden krystallisirt das Salz in schönen seidenglänzenden Nadeln, welche mit Aether gewaschen und auf erwärmten porösen Ziegelsteinen getrocknet werden.

Trocken ist das Salz ganz weifs, wird aber an der Luft rosenroth; es ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Wasser, in letzterem unter Zersetzung und Bildung von gewöhnlichem phosphorsaurem Salz.

Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben :

0,456 Grm. Substanz 0,633 Grm. Kohlensäure und 0,223 Grm. Wasser.

0,403 Grm. gaben, mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, 0,880 Grm. dreibasisches phosphorsaures Silberoxyd.

Diese Analysen geben in Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	37,86	»
Wasserstoff	5,44	»
Phosphorsäure	»	37,12

übereinstimmend mit der Formel :

$$HO, C_{12} H_7 N, 2 HO, PO_5,$$

wie folgende Berechnung zeigt :

			in 100 Theilen
12 Aeq.	Kohlenstoff	900,0	37,59
10 „	Wasserstoff	125,0	5,22
1 „	Stickstoff	177,0	7,39
3 „	Sauerstoff	300,0	12,54
1 „	Phosphorsäure	892,3	37,26
1 „	phosphorsaures Anilin	2394,3	100,00.

Dieses Salz correspondirt dem sauren phosphorsauren Natron:

$$NaO, 2\,HO, PO_5.$$

Mitscherlich hat ein Ammoniaksalz von derselben Constitution analysirt.

Ich konnte kein phosphorsaures Anilin erhalten, in dem die 3 Aeq. Hydratwasser durch 3 Aeq. Anilin vertreten waren. Wenn man einen Ueberschufs von Anilin zu einer alkoholischen Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Salzes fügt, so verbindet sich die Base nicht und das gewöhnliche phosphorsaure Salz bleibt zurück. Ich versuchte daher dieses Salz durch Umsetzung von phosphorsaurem Natron mit 3 Aeq. Natron und oxalsaurem Anilin zu erhalten; doch wurde das Anilin sogleich in der Form von öligen Tropfen frei indem das gewöhnliche phosphorsaure Anilin und oxalsaures Natron gebildet wurde.

Ich war nicht glücklicher bei dem Versuch, phosphorsaure Salze zu bilden, in denen neben Anilin fixe Basen enthalten sind; ich versuchte eine Verbindung zu erhalten, entsprechend dem Salze:

$$NaO, NH_4O, HO, PO_5,$$

indem ich Anilin in einer Lösung von phosphorsaurem Natron mit 1 Aeq. fixer Basis auflöste. Die Krystalle, welche sich bildeten, enthielten kein Natron, und waren im Aeufsern dem zuerst beschriebenen Salze ganz ähnlich. Ein ähnliches Resultat erhielt ich beim Neutralisiren von saurem phosphorsaurem Anilin mit kohlensaurem Natron; das gebildete Salz enthielt kein Natron,

indem, wie es schien, das gewöhnliche phosphorsaure Salz sich bildete.

II. *Pyrophosphorsaures Anilin.*

Es giebt zwei Verbindungen von Pyrophosphorsäure mit Anilin, eine saure und eine neutrale, welche immer zugleich gebildet werden, wenn man einen Ueberschufs von Anilin zu Pyrophosphorsäure fügt. Der Niederschlag, der beim Zufügen von Anilin zu Pyrophosphorsäure entsteht, ist gelatinös wird aber ganz hart.

Mehrere Verbrennungen zeigten mir, dafs dieser Niederschlag ein Gemenge des neutralen und sauren pyrophosphorsauren Salzes ist. Es war mir nicht möglich, das neutrale Salz im Zustande der Reinheit zu erhalten, ich fand aber, dafs, wenn man einen grofsen Ueberschufs von Phosphorsäure nimmt, nur das saure Salz erhalten wird. Der beste Weg es darzustellen, ist, dafs man Anilin zu starker Pyrophosphorsäure bringt (durch Zersetzung von pyrophosphorsaurem Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff erhalten), und wenn das Gemenge des sauren und neutralen Salzes gefällt ist, die Mischung erwärmt, bis Alles sich aufgelöst hat, worauf man einen Ueberschufs von Säure zufügt und in dem Wasserbade abdampft. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einer Masse schöner weifser Nadeln, welche zwischen Fliefspapier gepreſst, mit Aether gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet werden.

Dieses Salz bildet weifse, seidenartige Nadeln, dem gewöhnlichen basisch-schwefelsauren Chinin ähnlich, ist sehr sauer, in Wasser löslich, in Alkohol und Aether dagegen ganz unlöslich und wird sowohl im festen Zustande, als in der wässerigen Lösung an der Luft roth.

Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:

I. 0,223 Grm. Substanz 0,333 Grm. Kohlensäure und 0,117 Grm. Wasser.

II. 0,269 Grm. Substanz 0,389 Grm. Kohlensäure und 0,132 Grm. Wasser.

III. 0,350 Grm. Substanz gaben, mit Ammoniak neutralisirt und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, 0,578 Grm. pyrophosphorsaures Silberoxyd.

Diese Bestimmungen geben in Procenten :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	39,00	39,43	»
Wasserstoff	5,68	5,45	»
Phosphorsäure	»	»	38,85

und führen zu der Formel :

$$HO, C_{12} H_7 N, HO, PO_5,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		berechnet		gefunden
12 Aeq.	Kohlenstoff	900,0	39,44	39,22
9 „	Wasserstoff	112,5	4,93	5,56
1 „	Stickstoff	177,0	7,75	»
2 „	Sauerstoff	200,0	8,77	»
1 „	Phosphorsäure	892,3	39,11	38,85
1 „	pyrophosphorsaures Anilin	2281,8	100,00.	

Dieses Salz entspricht dem von Graham analysirten Salz :

$$NaO, HO, PO_5.$$

Ein analoges Ammoniaksalz ist nicht bekannt und existirt nur in Lösung, aus der man nach Graham beim Abdampfen Krystalle des gewöhnlichen phosphorsauren Ammoniaks mit 2 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser erhält.

III. *Metaphosphorsaures Anilin.*

Ich erhielt dieses Salz beim Hinzufügen eines grofsen Ueberschusses von Anilin zu einer sehr starken Auflösung von Metaphosphorsäure (vollkommen reine glasige Phosphorsäure), oder beim Zusammenbringen von Metaphosphorsäure mit einer Lösung

von Anilin in Alkohol oder Aether; in beiden Fällen fällt das Salz als gallertartige weifse Masse nieder, welche man auf ein Filter bringt und gut mit Aether auswascht, bis der Ueberschufs von Anilin entfernt und jeder Geruch danach verschwunden, worauf man sie auspreſst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet.

Das trockene Salz bildet eine amorphe weifse Masse, welche an der Luft sich rosenroth färbt und klebrig wird. Auf Lackmuspapier reagirt es sauer, ist in Wasser löslich, vollkommen unlöslich in Alkohol und Aether.

Seine Lösung löst metaphosphorsaures Silberoxyd auf, welche Eigenschaft auch das metaphosphorsaure Natron zeigt; beim Kochen wird die Lösung roth und das Silbersalz theilweise reducirt. Wird eine wässerige Lösung längere Zeit gekocht, so geht sie nach und nach in gewöhnliches phosphorsaures Anilin über.

I. 0,664 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,976 Grm. Kohlensäure und 0,264 Grm. Wasser.

II. 0,994 Grm. Substanz gaben, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und dann mit Schwefelsäure erwärmt, 2,617 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

III. Die Säure wurde ferner bestimmt durch Fällen mit essigsaurem Bleioxyd im Ueberschufs und langes Kochen, wodurch das metaphosphorsaure Bleioxyd vollständig in dreibasisches Salz verwandelt wird. Diese Methode ist sehr geeignet zur Bestimmung der Metaphosphorsäure. 0,5785 Grm. Substanz gaben 1,3485 Grm. dreibasisches phosphorsaures Bleioxyd.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	41,33	»	»
Wasserstoff	4,55	»	»
Phosphorsäure	»	41,24	40,98

übereinstimmend mit der Formel :

$$HO, C_{12} H_7 N, PO_5,$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

		berechnet		gefunden
12 Aeq.	Kohlenstoff	900,0	41,48	41,33
8 „	Wasserstoff	100,0	4,62	4,55
1 „	Stickstoff	177,0	8,11	„
1 „	Sauerstoff	100,0	4,62	„
1 „	Phosphorsäure	892,3	41,17	41,11
1 „	metaphosphorsaures Anilin	2169,3	100,00.	

Dieses Salz stimmt mit Graham's metaphosphorsaurem Natron überein :

$$NaO, PO_5,$$

welches nach den Versuchen dieses Chemikers beim Abdampfen ebenfalls klebrig wird und nie die geringste Spur von Krystallisation zeigt.

Das correspondirende metaphosphorsaure Ammoniak ist nur in Lösung bekannt. Beim Abdampfen nimmt es Wasser auf und geht in das gewöhnliche phosphorsaure Salz mit 1 Aeq. Ammoniak und 2 Aeq. Wasser über.

Die von mir beschriebenen Versuche zeigen die Existenz folgender Verbindungen der Phosphorsäure mit Anilin.

Phosphorsaure Salze :

$$2 (HO, C_{12} H_7 N), HO, PO_5.$$
$$HO, C_{12} H_7 N, 2 HO, PO_5.$$

Pyrophosphorsaures Anilin :

$$HO, C_{12} H_7 N, HO, PO_5$$

Metaphosphorsaures Anilin :

$$HO, C_{12} H_7 N, PO_5.$$

Es existiren also die correspondirenden Verbindungen sämmtlicher Salze der Phosphorsäure mit Natron, mit Ausnahme des

Salzes mit 3 Aeq. Natron und des pyrophosphorsauren Salzes mit 2 Aeq. Natron. Die letzterem Salze entsprechende Anilinverbindung existirt übrigens ebenfalls, nur konnte sie bis jetzt noch nicht im reinen Zustande erhalten werden.

Alle diese Verbindungen der Phosphorsäure mit Anilin sind wasserfrei, wie die anderen Salze dieser Basis, welche von Prof. Hofmann untersucht wurden. In dieser Hinsicht unterscheiden sie sich von den correspondirenden Natronsalzen, welche beinahe sämmtlich eine gröfsere oder geringere Menge von Krystallwasser enthalten. Die zwei einzigen bekannten Ammoniaksalze der Phosphorsäure sind ebenfalls wasserfrei.

Aus den Resultaten dieser Untersuchung kann man schliefsen, dafs die organischen Basen sich auch gegen mehrbasische Säuren wie die Metalloxyde verhalten. Doch beabsichtige ich, auch die phosphorsauren Salze einiger anderen organischen Alkaloïde zu untersuchen, namentlich derjenigen, die in der Natur vorkommen und in der Medicin häufig angewandt werden.

Ueber Glycyrrhizin;

von Dr. *T. Lade.*

In der Absicht, einiges Nähere über den Zustand des Glycyrrhizins in der Wurzel und in den in der Heilkunde so häufig angewandten Auszügen zu erfahren, unterwarf ich, unterstützt durch den gefälligen Rath des Hrn. Prof. v. Liebig, diesen Körper einer näheren Untersuchung.

Die Methode, deren ich mich zur Darstellung des Glycyrrhizins bediente, ist folgende: Die zerkleinerte Süfsholzwurzel wurde mit kaltem Wasser erschöpft und der stark gefärbte Aus-

zug nach Filtration unter Auflösen concentrirt; der durch Einwirkung von Wärme sich abscheidende grünliche, stickstoffhaltige Körper wurde wiederum durch Filtriren getrennt und der klaren Flüssigkeit eine verdünnte Säure in dem Mafse zugesetzt, als letztere noch einen reichlichen Niederschlag bewirkte. Nach kurzem Stehen packte der anfangs helle flockige Absatz zu einer zähen, pechartigen, schwarzbraunen Masse zusammen, welche durch Abgiefsen der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt wurde. Durch oftmals wiederholtes Kneten mit säurehaltigem und dann mit reinem kalten Wasser gelang es, den Körper säurefrei und frei von anorganischen Bestandtheilen zu erhalten. Die im Wasserbade getrocknete und dabei spröde gewordene glänzende Masse wurde zerrieben, einigemal in absolutem Weingeist gelöst und bei ganz gelinder Temperatur wieder abgedampft. Bei Anwendung von Schwefelsäure als Fällungsmittel, hat man besonders darauf zu achten, dafs vor dem Trocknen im Wasserbade, alle Schwefelsäure entfernt werde, indem letztere bei dieser erhöheten Temperatur zersetzend auf den Körper einwirkt und bedeutenden Verlust an Glycyrrhizin verursacht.

Das nach dieser Weise erhaltene Glycyrrhizin war frei vom Fällungsmittel und anorganischen Basen; hinterliefs es auf Platinblech verbrannt eine Spur Asche, so war diese so gering, dafs sie von keinem merklichen Einflufs auf die Elementaranalyse des Körpers seyn konnte. Von der Abwesenheit der Schwefelsäure, welche mir bei der Darstellung gröfserer Quantitäten gedient hatte, versicherte ich mich durch Glühen des Glycyrrhizins mit kohlensaurem Kalk, durch Auslaugen des Rückstandes mit destillirtem Wasser und Prüfen des Filtrats mit Chlorbariumlösung.

Das Glycyrrhizin, wie man es nach Abdampfen der alkoholischen Lösung erhält, ist eine glänzende, durchscheinende, braune Masse, die beim Zerreiben ein bräunlich gelbes Pulver giebt. In kaltem, besonders in etwas freie Säure haltigem Wasser, ist

es wenig löslich, leichter in kochendem, und zwar unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, der anfangs an den von fuseligem Weingeist erinnert und beim längeren Stehen dem eines Süfsholzaufgusses fast gleich kommt. Die heifs bereitete und gesättigte wässerige Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur gallertartig und erstarrt beim völligen Erkalten zu einer braunen klaren Gallerte. Bringt man in die heifse Lösung einen Ueberschufs von Glycyrrhizin, so backt dieser zu einer braunen pechartigen Masse zusammen, welche beim Erkalten wieder jene kolophoniumähnliche Beschaffenheit annimmt. Sein Geschmack ist höchst süfs, aber von einem eigenthümlichen Bitter begleitet, widerlich.

In Weingeist, besonders in absolutem, ist es sehr leicht löslich; mit Aether kalt geschüttelt oder gekocht, tritt es nichts Lösliches an denselben ab. Die gelbe Farbe scheint dem Glycyrrhizin eigenthümlich zu seyn, indem es mir auf keine Weise gelang, dieselbe von der Substanz zu trennen. Chemisch reine Thierkohle hat weder in Kälte noch in Wärme Einflufs auf Glycyrrhizinlösungen; enthält die Thierkohle indessen noch anorganische Salze, so gehen diese mit dem organischen Körper Verbindungen ein und das Filtrat hat Farbe und süfsen Geschmack verloren.

Die wässerige, wie die weingeistige Lösung, reagirt auf Lackmus stark sauer. Durch Zusatz eines Alkalis färben sich die Lösungen tief gelbbraun, und es ist nur eine geringe Quantität jener Basen erforderlich, um eine verhältnifsmäfsig bedeutende Menge Glycyrrhizin in kaltem Wasser löslich zu machen.

Glycyrrhizin geht mit den Basen Verbindungen ein, welche beim Mischen von Glycyrrhizinlösung mit den meisten Salzlösungen entstehen. So bildet es mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben flockigen Niederschlag, welcher bei einer Temperatur, wo die ihn umgebende Flüssigkeit gefriert, körnig wird und leicht ausgewaschen werden kann; mit Silberlösung bildet es

einen weifsen Niederschlag, welchen ich seiner Leichtlöslichkeit halber zur Analyse noch nicht hinlänglich rein erhalten habe; auch mit Baryt und mit Kalk geht es Verbindungen ein.

Die durch Hülfe von etwas Alkali erhaltenen Glycyrrhizinlösungen geben mit den meisten Säuren Niederschläge, welche theilweise im Ueberschufs des Fällungsmittels, wie bei Anwendung von Essigsäure, löslich sind. Diese Niederschläge erscheinen anfangs hell, flockig und werden durch gelindes Erwärmen, oder bei Anwendung von stärkeren Säuren schon in der Kälte, schnell pechartig. In keinem der durch Säurezusatz in irgend einer Glycyrrhizinlösung entstandenen Niederschläge, war es mir möglich eine constante Verbindung des Glycyrrhizins mit dem Fällungsmittel zu erhalten, indem bei fortgesetztem Kneten der Gehalt an Säure allmälig abnahm und endlich vollkommen verschwand.

Glycyrrhizin giebt mit concentrirter Salpetersäure, oder durch Kochen mit verdünnter, einen später zu erwähnenden bitteren Körper.

Picrinsalpetersäure aus reinem Glycyrrhizin durch Salpetersäure darzustellen, ist mir indefs bei den zahlreich wiederholten Versuchen nie gelungen.

In Schwefelsäurehydrat ist Glycyrrhizin mit brauner Farbe löslich und wird durch Zusatz von Wasser wieder daraus abgeschieden. Bei fortgesetztem Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure geht es nicht in Traubenzucker über, ebensowenig kann man es mittelst Hefe in Gährung versetzen und ist somit aus der Gruppe der zuckerartigen Substanzen ausgeschlossen.

Glycyrrhizin ist in der Wurzel und in deren Auszügen an anorganische Basen, wie Kalk und Ammoniak, gebunden enthalten und wird daher durch Zusatz einer stärkeren Säure abgeschieden. Die Ursache, dafs in dem bereits sauer reagirenden Auszuge eine weitere Säuremenge noch mehr Glycyrrhizin fällt,

ist darin zu suchen, dafs Letzteres in viel freie Säure haltigem Wasser weit weniger löslich ist als in der nur schwach angesäuerten Flüssigkeit; die aufserordentliche Menge des im Infusum enthaltenen Ammoniaks zeigt sich, bei Zusatz von Kalkmilch, schon in der Kälte und noch mehr beim Erwärmen.

Die vielfach wiederholten Elementaranalysen, welche theilweise mit saurem chromsaurem Bleioxyd, theilweise mit Kupferoxyd über das bei 100° C. getrocknete Glycyrrhizin angestellt wurden, gaben beifolgende Resultate :

Kohlenstoff	61,26	61,10	61,09	60,61
Wasserstoff	7,31	7,39	7,21	7,09
Sauerstoff	31,52	31,51	31,70	32,03.

Das Glycyrrhizin vollkommen frei von Stickstoff darzustellen, wie z. B. durch Binden an Basen und wieder Abscheiden mittelst Säuren etc., ist mir nicht gelungen; es betrug dessen Menge indefs immer nur 0,03 — 0,06 pC. und kann daher mit Recht als blofse Verunreinigung angesehen werden. Von der Abwesenheit des Schwefels überzeugte ich mich durch Kochen des Glycyrrhizins mit Aetzkali und Zusatz von essigsaurem Bleioxyd.

Nach obigen Resultaten berechnete ich die Formel des Glycyrrhizins auf C_{36} H_{24} O_{14} *), welche in Procenten ausgedrückt (das Aequivalent des Kohlenstoffs zu 75 und das des Wasserstoffs zu 12,5 angenommen) folgenden Zahlen entspricht :

Kohlenstoff	61,3
Wasserstoff	6,8
Sauerstoff	31,8.

*) A. Vogel jun., der denselben Körper untersuchte (diese Annalen Bd. XLVIII, 347) gelangte zu der Formel : C_{16} H_{12} O_6 durch seine Analysen des reinen Glycyrrhizins und der Bleiverbindung.

Zur Feststellung einer rationellen Formel versuchte ich einige Verbindungen mit Basen darzustellen.

Bleiverbindungen.

Eine Glycyrrhizinlösung in wasserhaltigem Weingeist wurde kalt mit Bleizuckerlösung gefällt und der Niederschlag auf einem Filter ausgesüfst. Je nach der Wahl der Auswaschflüssigkeit, erhielt ich zwei, hinsichtlich ihres Bleigehaltes verschiedene Verbindungen, von welchen die mit Wasser erschöpfte die an Blei ärmere, die mit Weingeist erschöpfte eine bleireichere war. Beide, bei 100° C. getrocknet und zerrieben, gaben in Farbe kaum von einander abweichende gelbe Pulver; mit Weingeist und Schwefelsäure übergossen zerfielen sie, besonders leicht bei Anwendung gelinder Wärme, in schwefelsaures Bleioxyd und weingeistige Glycyrrhizinlösung, eine Eigenschaft, welche die Bestimmung des Atomgewichts in diesen Verbindungen sehr erleichterte.

1) Die Analyse des mit Weingeist ausgesüfsten Niederschlags gab folgende Resultate :

Bleioxyd	39,80
Kohlenstoff	37,46
Wasserstoff	4,37
Sauerstoff	18,37,

woraus sich die Formel : $C_{36}\ H_{22}\ O_{12} + \left\{\begin{matrix}PbO\\PbO\end{matrix}\right.$ ergab; dieselbe in Procenten ausgedrückt, giebt :

Bleioxyd	40,04
Kohlenstoff	38,77
Wasserstoff	3,95
Sauerstoff	17,24.

2) Bei der Untersuchung des mit Wasser ausgewaschenen Niederschlags fand ich die procentische Zusammensetzung :

Bleioxyd	24,64
Kohlenstoff	45,98
Wasserstoff	5,49
Sauerstoff	23,89.

woraus sich die Formel $C_{36}\ H_{21}\ O_{12}\ \left\{\begin{matrix}PbO\\HO\end{matrix}\right.$ berechnet; diese in Procenten ausgedrückt, wäre :

Bleioxyd	24,54
Kohlenstoff	47,52
Wasserstoff	5,05
Sauerstoff	22,88.

Es stimmen in beiden Bleiverbindungen die berechneten Zahlen mit den gefundenen Resultaten so nahe überein, als man es überhaupt bei einer solchen unkrystallisirbaren Substanz verlangen kann.

Es ergiebt sich hiernach als rationelle Formel für Glycyrrhizin :

$$C_{36}\ H_{22}\ O_{12} + 2\ HO,$$

welche letztere 2 HO theilweise oder vollständig in Verbindungen ersetzt werden können.

Kalkverbindung.

Uebersättigt man einen, wie zur Darstellung des Glycyrrhizins durch kaltes Extrahiren und Klären bereiteten Auszug mit feinzertheiltem Kalkbrei, und kocht man so lange, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden ist, so erhält man bei nachträglichem Filtriren und fortgesetztem Auswaschen einen schmutzig orangefarbenen Rückstand. Dieser ist in Wasser sehr schwerlöslich und ertheilt ihm einen anhaltend süfsen Geschmack. Den mit überschüssigem Kalk gemischten Filtrirrückstand vertheilt man in Wasser, übersättigt mit gewaschenem Kohlensäuregas, erwärmt zur Vertreibung der etwas kohlensauren Kalk in

Lösung haltenden Kohlensäure, filtrirt und dampft zur Trockne; es scheidet sich hierbei gewöhnlich noch eine kleine Quantität kohlensauren Kalkes ab, welche man durch nochmaliges Lösen und Filtriren trennt und das Filtrat auf's Neue abdampft.

Die Darstellungsmethode dieser Kalkverbindung gründet sich einerseits darauf, dafs Letztere bei Gegenwart von überschüssigem Kalk (vielleicht als basisches Salz) in Wasser sehr schwerlöslich ist, anderseits, dafs sie der Einwirkung von freier Kohlensäure widersteht.

Sie ist in Weingeist vollständig unlöslich; aus der wässerigen, äufserst süfsschmeckenden Lösung scheiden die meisten Säuren das Glycyrrhizin von gewöhnlicher Beschaffenheit ab.

Es ist mir indessen nicht gelungen, das Kalksalz völlig rein darzustellen, woher denn auch die Analysen der zu verschiedenen Malen dargestellten Verbindungen hinsichtlich des Kalkgehaltes nur annähernd übereinstimmende Resultate ergaben. Die procentische Zusammensetzung des Glycyrrhizins in dieser Kalkverbindung stimmte mit den durch die Analyse des reinen Glycyrrhizins erhaltenen Resultaten ziemlich überein; ich fand nämlich auf 61,30 Kohlenstoff 7,30 — 7,45 — 7,56 Wasserstoff.

Oxydationsproduct.

Durch Lösen des reinen Glycyrrhizins in gewöhnlicher oder concentrirter Salpetersäure und nachträgliches Zufügen von Wasser, entsteht ein gelblich weifser, anfangs käsiger Niederschlag, welcher auf dem Filter mit Wasser ausgespült und im Wasserbade getrocknet, ein gelblich weifses, lockeres Pulver darstellt.

Zu denselben Resultaten gelangt man, wenn man den nach oben erwähnter Art erhaltenen Wurzelauszug concentrirt, mit Salpetersäure kocht und diefs so lange fortsetzt, bis das heftige Schäumen aufhört; ist hierbei die Menge der noch unzersetzten

Salpetersäure zu gering, um den gebildeten Körper vollständig gelöst zu erhalten, so scheidet er sich theilweise als eine bräunlich gelbe, harzähnliche, in der Wärme zähe, in der Kälte brüchige Masse aus; der in der dunkel gefärbten Flüssigkeit gelöste Antheil an Oxydationsproduct wird durch Wasser als gelber Niederschlag gröfstentheils abgeschieden.

Das auf eine dieser Weisen erhaltene Product wird zur Reinigung mit Wasser ausgewaschen, in concentrirter Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem Kolben anhaltend gekocht und nach dem Erkalten unter Umrühren in destillirtes Wasser gegossen; der so erhaltene Niederschlag stellt nach dem Auswaschen und Trocknen wieder jenes leichte gelbe Pulver dar.

Es ist löslich in Weingeist und in Aether, woraus es durch Wasser gröfstentheils abgeschieden wird; in Wasser ist es sehr schwerlöslich, ertheilt ihm indessen einen höchst bitteren Geschmack und saure Reaction. Die Abwesenheit von Pikrinsalpetersäure und Xyloidin geht daraus hervor, dafs es durch die stärkste Salpetersäure selbst nach tagelangem Kochen nicht im geringsten verändert wird. Auf Platinblech erhitzt, bläht es sich auf und verbrennt endlich wie Wachs. In Alkali haltendem Wasser ist es sehr leicht löslich, wobei seine hellgelbe Farbe in eine tief orangefarbige übergeht; durch Säurezusatz schlägt es sich hieraus unverändert nieder. Aus der reinen wie aus der alkalischen Lösung fällt es durch viele Metallsalze in Verbindung mit den entsprechenden Metalloxyden; diese Niederschläge sind jedoch, wie die beim Glycyrrhizin auf ähnliche Weise entstandenen, meistens sehr löslich in den Auswaschflüssigkeiten, so dafs es schwer hält, eine von dem überschüssig zugesetzten Fällungsmittel oder von dem noch ungebundenen organischen Körper freie Verbindung darzustellen.

Die Elementaranalyse dieses Körpers gab folgende Resultate :

Kohlenstoff	57,40	57,31	56,98
Wasserstoff	6,00	6,09	6,00
Sauerstoff	36,60	36,09	36,42,

nebst einem Stickstoffgehalte, welcher in den verschiedenzeitig dargestellten Substanzen zwichen 0,1 und 0,6 pC. schwankte und hiernach als nicht zur Verbindung gehörig betrachtet werden kann. Es berechnet sich auf obige Resultate die Formel :

$$C_{36}\ H_{23}\ O_{17},$$

welche, in Procenten ausgedrückt, folgenden Zahlen entspricht :

Kohlenstoff	57,6
Wasserstoff	6,1
Sauerstoff	36,3.

Die Bildung dieses Oxydationsproductes aus Glycyrrhizin = $C_{36}\ H_{24}\ O_{14}$, liefse sich hiernach durch Substitution eines H durch ein O und Hinzutreten von zwei weiteren O erklären.

Die Bleiverbindungen, welche ich mit diesem Körper darstellte, gaben mir, hinsichtlich ihres Bleigehaltes, keine ganz übereinstimmenden Resultate und müssen daher einer nochmaligen Untersuchung unterworfen werden; die Ursache dieser Fehler ist wahrscheinlich in dem wechselnden Wassergehalte zu suchen, welcher je nach der Concentration der zur Darstellung dienenden Flüssigkeiten variirte. Ich erhielt die Bleiverbindung, indem ich eine Lösung des Körpers in wässerigem Weingeist mit neutralem essigsaurem Bleioxyd fällte und den Niederschlag mit wässerigem Weingeist aussüfste; getrocknet stellte er ein schön citronengelbes Pulver dar.

Ueber die chemischen Verhältnisse des Rutheniums, verglichen mit denen des Iridiums;

von Dr. *C. Claus.*

In einer, in russischer Sprache verfafsten Schrift, habe ich meine, bei der Untersuchung des Platinrückstandes gemachten Erfahrungen zusammengestellt. Späterhin gedenke ich eine mit Zusätzen vermehrte, deutsche Uebersetzung dieser Abhandlung herauszugeben. Da aber diese Arbeit bis auf unbestimmte Zeit aufgeschoben werden mufs, so theile ich hier meine neueren Untersuchungen über das Ruthenium summarisch mit, mir vorbehaltend, die Einzelnheiten in meiner gröfseren Arbeit anzugeben.

Das Ruthenium*) findet sich in den Rückständen sowohl des russischen, als auch des amerikanischen Platinerzes, jedoch in der geringen Menge von 1 — 1½ pC. Es ist ein Bestandtheil des Osmiumirids, in welchem es zugleich mit Platin, Rhodium, Iridium und Osmium vorkommt. Die von mir analysirten Varietäten dieses Minerals enthielten 3 — 6 pC. Ru, 10 pC. Pt, 1½—2 pC. Rh, nebst Spuren von Kupfer, Eisen und Palladium. Auch das von Herrmann aufgestellte Irit enthält 3 pC. Ru neben Rh, Pt, Ir, Os, FeO, Cr_2O_3, Al_2O_3, SiO_3 und IrO_2. Das Ru kommt nicht in dem Antheile des Platinerzes vor, welcher in Königswasser auflöslich ist und wurde in den Platinrücktänden aufgefunden, weil diese stets Osmiumirid enthalten.

Ich bediene mich gegenwärtig folgender Methode zur Darstellung des Rutheniums. Osmiumirid wird in einem gufseisernen Mörser zu einem möglichst feinen Pulver zerstofsen; hierauf werden die vom Mörser abgeriebenen Eisentheile mit Salzsäure

*) Diese Annal. Bd. LVI S. 257.

ausgezogen und das Metallpulver wird, mit Kochsalz gemischt, bei schwacher Glühhitze mit feuchtem Chlorgase behandelt. Die aufgeschlossene Masse zieht man mit kaltem Wasser aus, setzt zu der concentrirten, braunrothen, fast undurchsichtigen Lösung einige Tropfen Ammoniák und erhitzt sie in einer Porcellanschale. Hierbei fällt ein voluminöser, schwarzbrauner Niederschlag, welcher aus Rutheniumsesquioxydul und Osmiumoxyd besteht, heraus. Dieser wird, nach dem Auswaschen mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure in einer Retorte erhitzt, bis die Säure übergegangen und das Osmium als Osmiumsäure entfernt ist. Der Retorteninhalt wird herausgenommen, mit Salpeter und kieselfreiem Aetzkali in einem silbernen Tiegel eine Stunde hindurch geglüht und die geglühte Masse mit kaltem destillirtem Wasser aufgeweicht und gelöst. Die Lösung läfst man in einer verkorkten Flasche zwei Stunden abklären, giefst mit einem Heber die vollkommen durchsichtige, schön pomeranzengelbe Lösung von dem Ungelösten ab und neutralisirt die alkalische Flüssigkeit mit Salpetersäure. Es setzt sich hierauf sammtschwarzes Rutheniumsesquioxydul ab, welches, nach dem Auswaschen und Trocknen, in einem Strome von Wasserstoff reducirt wird. Auf diese Weise gewinnt man ein vollkommen reines, metallisches Ru. Diese Trennung des Ru von den übrigen Platinmetallen, mit Ausnahme des Osmiums, gründet sich auf das Verhalten der Lösung des Rutheniumsesquichlorürs, beim Erhitzen in freie Salzsäure und Sesquioxydul zu zerfallen. Das Osmiumoxyd mischt sich dem Rutheniumoxyde bei, weil die Lösung Osmiumchlorid enthält, das ebenfalls zerlegt wird. Das Osmiumirid wird bei der angegebenen Behandlungsweise mit Chlor nur zum Theil ($^1/_3$) aufgeschlossen; man mufs es daher drei- bis viermal damit behandeln.

Das auf diese Weise dargestellte Ru erscheint in kleinen, metallglänzenden, eckigen Stücken, welche porös und dem Iridium sehr ähnlich sind. Das specifische Gewicht des Ru ist

sehr gering, nämlich 8,6 bei 16° C.; höchst wahrscheinlich aber steht es hinsichtlich seiner Schwere dem Iridium nur wenig nach, denn ein auf ähnliche Weise aus dem blauen Iridiumoxyde IrO_2 dargestelltes, poröses Iridium hatte bei der Wägung ein specifisches Gewicht von 9,3. Das Ruthenium ist sehr spröde, unschmelzbar in der Flamme des Knallgebläses und fast unlöslich in Säuren; Königswasser löst nur Spuren davon auf. Nach dem Osmium hat das Ruthenium unter den Platinmetallen die gröfste Verwandtschaft zum Sauerstoff, denn es oxydirt sich sehr leicht beim Glühen.

Das Ruthenium hat vier Oxydationsstufen :

I. *Das Oxydul* RuO wird erhalten, wenn 1 Aeq. $RuCl_2$ mit etwas mehr als 1 Aeq. $NaO.CO_2$ in einem Strome von CO_2 stark erhitzt, dann mit Wasser auszieht. Das Oxydul bleibt als ein schwarzgraues, metallisches Pulver zurück, welches unlöslich in Säuren ist und von Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur reducirt wird. Es ist wasserleer und enthält in 100 Theilen 86,60 Ruthenium und 13,40 Sauerstoff. Das Hydrat ist noch unbekannt und würde sich wohl eben so schwer darstellen lassen, als das Hydrat des Eisenoxyduls.

II. *Sesquioxydul :* $Ru_2 O_3$. a) *Wasserleeres.* Erhitzt man pulverförmiges Metall beim starken Rothglühen in einem Platintiegel auf der Piclet'schen Glasbläserlampe, so nimmt es eine schwarze Farbe an und absorbirt sehr rasch auf 100 Theile 18 Thle. Sauerstoff; später schreitet die Oxydation langsam weiter, bis das Oxyd schwarzblau wird und auf 100 Thl. Ruthenium 23 — 24 Thl. Sauerstoff enthält. Auch dieses Oxyd nimmt bei sehr anhaltendem Glühen noch etwas an Gewicht zu, allein es gelingt nicht bis zu RuO_2 zu oxydiren. b) *Das Hydrat :* $Ru_2 O_3 + 3$ aq. erhält man beim Fällen des Sesquichlorürs mit Alkalien. Es mufs sehr gut ausgesüfst werden, dennoch enthält es einige Procente von dem Alkali. Es stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, löst sich mit pomeranzengelber Farbe in Säuren,

erglüht beim Erhitzen plötzlich und wird bei gewöhnlicher Temperatur von Wasserstoff nicht vollständig reducirt. Es ist unlöslich in Alkalien.

III. *Rutheniumoxyd:* RuO_2. a) *Wasserleeres.* Beim Rösten und Glühen des RuS_2 erhält man ein schwarzblaues, in's Grünliche spielendes Pulver, welches unlöslich in Säuren ist und auf 100 Thl. Metall 30,7 Thl. Sauerstoff enthält. Besonders schön erhält man dieses Oxyd, wenn das RuO_2, 2 SO_3 stark geglüht wird, in kleinen metallglänzenden Partikeln von grauem, in blau und grün schillerndem Glanze. b) *Das Hydrat*: ($RuO_2 + 2$ aq. ?). Dieses Oxyd ist noch nicht analysirt worden, allein es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs es die angeführte Zusammensetzung haben wird. Man erhält es als gelatinösen, gelbbraunen Niederschlag, wenn die Auflösung des Chloriddoppelsalzes $KCl_2 + RuCl_4$ mit $NaO\,CO_2$ vermischt und abgedampft wird. Es enthält viel Alkali, löst sich mit gelber Farbe in Säuren und diese Lösungen werden beim Eindampfen rosenroth. Erhitzt man es in einem Platinlöffel, so detonirt es unter heftigem Erglühen und wird umhergeschleudert. Es hat im trockenen Zustande die Farbe eines unreinen Rhodiumoxyds.

IV. *Rutheniumsäure:* RuO_3. Diese Oxydationsstufe ist im isolirten Zustande noch nicht bekannt. Höchst wahrscheinlich ist sie eine leicht zersetzbare Verbindung, welche in Oxyd und Sauerstoff zerfällt. Sie findet sich als basisch-rutheniumsaures Kali in der Lösung des mit Kali und Salpeter geglühten Rutheniums. Die Zusammensetzung der Säure wurde auf die Weise bestimmt, wie H. Rose das eisensaure Kali analysirt hat. Zu dieser Analyse wurde jedoch ein rutheniumsaures Kali verwendet, welches durch Glühen des Metalls mit Kali und chlorsaurem Kali dargestellt wurde. Das rutheniumsaure Kali konnte nicht krystallisirt erhalten werden, weil seine Lösung sich ungemein leicht zersetzt. Diese Lösung hat eine schön pomeranzengelbe Farbe, einen stark zusammenziehenden Geschmack, wie Gerbsäure,

Zusammensetzung dieser Verbindung zu verschaffen und fällte die Lösung des blauen Chlorürs durch Alkalien; allein das dabei erhaltene Oxyd hatte die Zusammensetzung des Sesquioxyduls, $Ru_2 O_3$. Dieses negative Resultat ist kein directer Gegenbeweis wider meine Ansicht, denn ich habe die Bemerkung gemacht, dafs bei der Zerlegung der niederen Chloride des Iridiums durch Alkalien, stets das höhere Oxyd $Ir O_2$ gebildet wird. Das Ruthenium mufs sich ähnlich verhalten, weil es eine gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff als jenes hat. Die Gründe, welche mich veranlafst haben, die blaue Verbindung für das Chlorür anzusehen, sind folgende: 1) Das HS verwandelt bei seiner Einwirkung auf die Chloride anderer Platinmetalle diese in niedere Chlorstufen. 2) Das bei der Bildung des blauen Chlorürs sich absondernde Sulphuret enthält nicht, wie es seyn sollte, auf 2 At. Metall 3 At. Schwefel, sondern auf 1 At. Metall zwei und mehr Atome Schwefel. 3) Andere Reductionsmittel, als Zink, Quecksilbercyanid etc., färben das Sesquichlorür blau. 4) Beim Erhitzen der bis zur Trockene abgerauchten Lösung des Sesquichlorürs wird dieses grün (ein Gemenge von blauem und gelbem Chlorür) und an einigen Stellen blau; doch gelingt es nicht, auf diese Weise ein reines blaues Chlorür darzustellen, weil ein Theil des Salzes in eine basische Verbindung übergeführt wird.

II. *Rutheniumsesquichlorür*: $Ru_2 Cl_3$ (mein früheres Chlorid), gewinnt man durch Auflösen des aus dem rutheniumsauren Kali gefällten Sesquioxyduls in Salzsäure und Abrauchen bis zur Trockene. Es ist zerfliefslich, hat einen stark zusammenziehenden, nicht metallischen Geschmack, wie Gerbsäure, löst sich, unter Rücklassung einer gelben basischen Verbindung, mit schön pomeranzengelbrother Farbe in Wasser und Weingeist. Beim Erhitzen nimmt es die erwähnte grüne und blaue Farbe an. Eine der ausgezeichnetsten Eigenschaften dieser Verbindung besteht darin, dafs ihre verdünnte Lösung sich beim Erhitzen in freie Salzsäure und

Sesquioxydulhydrat zersetzt. Diese Zersetzung erfolgt auch bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen, aber weniger vollständig.

Verhalten dieses Sesquichlorürs zu Reagentien.

1) *Alkalien*, ätzende und kohlensaure, sowie dreibasisches phosphorsaures Natron, bringen in der Lösung dieses Salzes sogleich einen schwarzbraunen Niederschlag von Sesquioxydulhydrat hervor, welcher in einem Ueberschusse der Fällungsmittel nicht löslich ist. Es bleibt jedoch in der Lösung noch ungefälltes Metall zurück.

2) *Boraxlösung* bewirkt anfangs keine Fällung, sondern Entfärbung, beim Erhitzen fällt $Ru_2 O_3 + 3$ aq. heraus.

3) *Ameisensaures Natron* reducirt nicht das Metall, sondern entfärbt nur die Lösung.

4) *Oxalsäure* wirkt wie ameisensaures Natron.

5) *Kaliumeisencyanür* entfärbt anfangs die Lösung, welche später grün wird.

6) *Quecksilbercyanid* färbt die Lösung blau, unter Fällung eines blauen Niederschlages.

7) *Salpetersaures Silberoxyd* fällt einen schwarzen Niederschlag, welcher später weifs wird, indem sich die Flüssigkeit rosenroth färbt.

8) *Chlorkalium* und *Chlorammonium* bewirken nur in sehr concentrirten Lösungen dunkelbraune krystallinische Niederschläge.

9) *Schweflige Säure* entfärbt erst nach längerer Einwirkung das Sesquichlorür.

10) *Schwefelwasserstoff* bringt die bekannte blaue Reaction hervor, indem Schwefelmetall herausfällt.

11) *Schwefelammonium* fällt das meiste Ruthenium aus der Lösung des Salzes als schwarzbraunes Sulphuret, welches nicht merklich löslich ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels.

III. *Rutheniumchlorid* : $RuCl_2$. Diese Verbindung ist im isolirten Zustande nicht bekannt, findet sich jedoch in Verbindung mit Chlorkalium in dem später beschriebenen Doppelsalze. Es hat die rosenrothe Farbe der Rhodiumchloridsalze (Rh_2Cl_3).

Doppelverbindungen.

I. *Kalium-Rutheniumsesquichlorür* : $2KCl + Ru_2Cl_3$. Dieses Salz ist von mir in meiner früheren Abhandlung beschrieben worden. Aus seiner Zusammensetzung wurde das Atomgewicht des Rutheniums bestimmt und dem des Rhodiums gleich gefunden. Die Analysen der übrigen Rutheniumverbindungen haben diese Bestimmung vollkommen bestätigt. Im krystallisirten Zustande ist es *vollkommen unlöslich in Weingeist* von 80 pC. Alkoholgehalt und theilt in dieser Beziehung die Eigenschaften der Ammonium- und Kaliumchloriddoppelsalze aller übrigen Platinmetalle. Wenn das Salz jedoch in einer concentrirten Auflösung enthalten ist, so schlägt Weingeist nur einen Theil des Salzes nieder, während ein anderer gelöst bleibt. Wenn ferner die Lösung des Salzes, gemischt mit einem in Alkohol löslichen Chloride eines anderen Metalles, bis zur Trockene abgeraucht und mit starkem Weingeiste digerirt wird, so löst sich um so mehr Rutheniumsalz auf, je gröfser die Quantität des anderen löslichen Chlorids ist. Diese Eigenschaft besitzen auch die in Alkohol schwerlöslichen Doppelsalze anderer Platinmetalle, unter andern das Natriumrhodiumchlorid. Das krystallisirte Kaliumrutheniumsesquichlorür ist fast unlöslich in einer concentrirten Auflösung des Chlorammoniums, und dieses Salzes habe ich mich bedient, um das Rutheniumsalz auszuwaschen und von einer Beimengung von Chlorkalium zu befreien. Diese Methode ist viel sicherer als die Anwendung des Weingeistes, welcher nur sehr schwierig die letzten Antheile jener Beimengung auszieht. Es versteht sich von selbst, dafs zuletzt das Chloram-

monium mit Weingeist ausgezogen werden mufs; der Leichtlöslichkeit dieses Salzes wegen geschieht es sehr leicht und in kurzer Zeit.

II. *Ammonium-Rutheniumsesquichlorür :*

$$2\,N\,H_4\,Cl + Ru_2\,Cl_3$$

erhält man sehr leicht, wenn die concentrirte Lösung des schwarzen Sesquioxyduls in Salzsäure mit Chlorammonium vermischt und unter Zusatz von etwas Salpetersäure durch's Abdampfen eingedickt wird. Das Salz ist der Form und seinen Eigenschaften nach von dem Kalisalze nicht zu unterscheiden; es hinterläfst, wie die Formel es erfordert, 32,7 pC. Metall, wenn es in einem Strome von Wasserstoff geglüht wird. Diese beiden Salze, obgleich leichtlöslicher als das $KCl + IrCl_2$, sind im krystallisirten Zustande ziemlich schwerlöslich in Wasser, dessen ungeachtet krystallisiren sie nur schwer aus ihren Lösungen und nur dann, wenn diese sehr concentrirt sind.

III. *Natrium-Rutheniumsesquichlorür?* Diese Verbindung konnte nicht krystallisirt und in einem solchen Zustande erhalten werden, dafs sie mit Sicherheit zur Analyse hätte angewendet werden können. Es wurde eine halbkrystallinische, zerfliefsliche, in Weingeist leichtlösliche Masse erhalten, welche beim starken Erhitzen zwar austrocknete, allein zum Theil grün und blau wurde; sich also wie ein blofses Gemenge von Kochsalz und Rutheniumsesquichlorür verhielt. Eine Lösung von Chlorbarium und $Ru_2\,Cl_3$ trocknete zu einer zerfliefslichen Masse ein, welche sich wie das vorhergehende Salz verhielt, aus dem jedoch Weingeist das Rutheniumsesquichlorür auszog und Chlorbarium zurückliefs.

IV. *Kalium-Rutheniumchlorid :* $KCl + RuCl_2$. Die Umwandlung des $Ru_2\,Cl_3$ in $RuCl_2$ ist ungemein schwierig; wenn man es mit Königswasser längere Zeit behandelt, so geht nur ein sehr geringer Theil in Chloridsalz über, und es gelingt nicht, es vollständig darin umzuwandeln. Erhitzt man es mit

Salzsäure und chlorsaurem Kali, so bildet sich zwar etwas von diesem Salze, allein man verliert dabei den gröfsten Theil des Rutheniums, indem es sich zu einem höheren Chloride (wahrscheinlich $RuCl_3$) umwandelt, welches flüchtig ist und mit den Wasserdämpfen entweicht. Diese Beobachtung machte ich leider erst sehr spät, als das meiste Ruthenium schon verbraucht war und ich nicht mehr so viel vorräthiges Metall hatte, um diese interessante Verbindung näher zu untersuchen.

Ich erhielt das Chloridsalz einmal zufällig, als ich bei der Zerlegung des rutheniumsauren Kalis zur Fällung des Oxydes, aus Versehen zu viel Salpetersäure hinzugesetzt hatte. Die von dem Oxyde abfiltrirte Lösung des Oxyds in Salpetersäure war braun und gab, beim Abdampfen mit etwas Salzsäure, anfangs viel krystallisirten Salpeter. Beim späteren Abrauchen der rosenrothen Mutterlauge krystallisirte ein rothes Salz heraus, das erst mit Chlorammonium, dann mit Weingeist ausgewaschen, die Verbindung im reinen Zustande war. Die Krystalle dieses Salzes sind so klein, dafs ihre Form mit unbewaffnetem Auge nicht erkannt werden kann; aber bei einer Vergröfserung von 300mal im Durchmesser, bemerkt man vollkommen durchsichtige, rosenrothe Prismen mit zugespitzten Endflächen, welche zum drei- und einaxigen Systeme zu gehören scheinen. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Weingeist von 70 pC. Alkoholgehalt, sehr schwerlöslich in einer concentrirten Lösung von Chlorammonium. Seine Lösung hat eine rosenrothe, in's Violette spielende Farbe und ist von der Lösung des Natriumrhodiumchlorides nicht zu unterscheiden; sie wird von Schwefelwasserstoff nur wenig afficirt und setzt erst nach einiger Zeit etwas gelbbraunes Sulphuret ab, ohne dafs die Flüssigkeit ihre rothe Farbe einbüfst. Thut man zu der Lösung dieses Salzes ein Alkali, so entsteht kein Niederschlag, aber beim Abdampfen sondert sich ein gelbbraunes, gelatinöses Oxydhydrat ab, welches sehr viel Alkali enthält und beim Erhitzen in einem Platinlöffel, unter

plötzlichem Erglühen, schwach explodirt. Eine concentrirte Lösung dieses Salzes in Wasser wird durch Alkohol nur zum Theil niedergeschlagen, das meiste Salz bleibt mit rosenrother Farbe gelöst und wird beim Abdampfen nicht zu einem niederen Chloride reducirt. In der Lösung dieses Salzes läfst sich die blaue Reaction des Rutheniumsesquichlorürs nicht hervorrufen, selbst wenn man sie sechs Stunden hindurch mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das aus diesem Salze reducirte Metall ist Ruthenium, denn es gab, mit Salpeter geglüht, ruthensaures Kali, und aus diesem mit Salzsäure Ruthensesquichlorür, in welchem durch Schwefelwasserstoff die blaue Reaction hervorgebracht werden konnte.

Sulphurete.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs es eben so viele Verbindungen des Rutheniums mit Schwefel giebt, als dieses Metall Oxydationsstufen hat; die Darstellung dieser Verbindungen unterliegt jedoch vielen Schwierigkeiten. Vermischt man nämlich pulverförmiges Ruthenium mit Schwefel und erhitzt das Gemenge in einer Atmosphäre von Kohlensäure, so nimmt man keine Erscheinung wahr, welche auf eine chemische Reaction hindeutet. Der Schwefel destillirt ab und das Ruthenium hat nur einige Procente an Gewicht zugenommen. Auf nassem Wege, durch Fällung der Chloride durch Schwefelwasserstoff erhält man Niederschläge, welche keineswegs jenen Verbindungen entsprechen; sie enthalten stets zu viel Schwefel und sind höchst wahrscheinlich Gemenge von Sulphureten mit Schwefel. Die Analyse dieser Verbindungen ist sehr schwierig, weil sie Eigenschaften besitzen, welche der Untersuchung hinderlich sind. Sie oxydiren sich nämlich sehr leicht beim Trocknen und gehen theilweise in schwefelsaures Salz über. Beim Erhitzen, um das Wasser zu entfernen, explodiren sie schwach unter Erglühen, und mit rauchender Salpetersäure behandelt, oxydiren sie sich ebenfalls unter Funkensprühen und schwacher Explosion. Zwar lösen sie sich in gewöhnlicher

Salpetersäure sehr leicht, allein aus dieser Lösung wird die gebildete Schwefelsäure durch Barytsalze nicht rein gefällt, sondern der Niederschlag des gefällten schwefelsauren Baryts ist gelblich gefärbt und enthält immer etwas schwefelsaures Rutheniumoxyd, welches durch kein Lösungsmittel ausgezogen werden kann. — Wenn man das, aus dem Sesquichlorür gefällte Sulphuret in einer Kugelröhre, durch welche man Kohlensäure leitet, erhitzt, so geht unter Erglühen und Explosion Wasser und Schwefel weg, und das zurückgebliebene, schwarzgraue metallische Pulver giebt bei der Analyse Resultate, welche der Formel: $Ru_2 S_3$ entsprechen. Das Sulphuret, welches niedergeschlagen wird, wenn man kurze Zeit Schwefelwasserstoff durch die Lösung des $Ru_2 Cl_3$ leitet, hat oft auf 1 At. Ruthenium 3 At. Schwefel; hat man jedoch mehrere Stunden hindurch mit dem Gase behandelt, so erhält man ein Sulphuret RuS_2 von gelbbraumer Farbe. Aus dem blauen Chlorür schlägt Schwefelammonium ein schwarzbraunes Sulphuret nieder, $Ru_2 S_3$; doch lege ich wenig Werth auf die von mir bisher gemachten Analysen, weil die Schwierigkeiten dabei die Resultate sehr unsicher machen.

Sauerstoffsalze.

Ueber diese Reihe von Verbindungen habe ich noch wenig Erfahrung, weil ihre Darstellung sehr schwierig ist und mir das Material am Ende ausging. Nur das schwefelsaure Rutheniumoxyd, $RuO_2 + 2 SO_3$ habe ich aus dem Sulphurete, welches bei der Behandlung des $Ru_2 Cl_3$ mit Schwefelwasserstoff gebildet wird, durch Oxydation desselben mit gewöhnlicher Salpetersäure erhalten. Man erhält dabei eine pomeranzengelbe Lösung, welche, bis zur Trockene abgeraucht, eine gelbbraune amorphe Masse giebt, die Feuchtigkeit anzieht, zerfliefst und einen sauren, zusammenziehenden Geschmack hat. Die zu Pulver zerriebene trockene Verbindung hat Aehnlichkeit mit dem Mussivgolde, löst sich leicht in Wasser und wird von Alkalien anfangs nicht gefällt, beim

Abdampfen scheidet sich jedoch das gelbbraune gelatinöse Oxydhydrat ab, welches die gröfste Aehnlichkeit mit dem unreinen Rhodiumoxyde hat und beim Erhitzen unter Erglühen explodirt. In der Lösung dieses Salzes bringt Schwefelwasserstoff die blaue Reaction nicht hervor.

Bei der vergleichenden Untersuchung des Rutheniums und des Iridiums habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dafs man das reine Iridium bisher nicht gekannt, sondern Gemenge beider Metalle untersucht hat; daher haben sich bei meiner Arbeit mehrere chemische Verhältnisse des Iridiums ganz anders herausgestellt, als bei den Untersuchungen meiner Vorgänger. Namentlich hat Hr. v. Berzelius, bei seiner vortrefflichen Arbeit über die Platinmetalle, ein rutheniumhaltiges Iridium unter Händen gehabt, wie aus folgender Erörterung unwiderleglich hervorgeht.

Als Hr. v. Berzelius das Verhalten dieses Metalles zum Kali und Salpeter in der Glühhitze untersuchte *), erhielt er eine Masse, welche sich zum Theil in Wasser mit tief gelbbrauner Farbe löste. Diese Lösung zersetzte sich sehr leicht durch die geringsten reducirenden Einflüsse und liefs ein schwarzes Oxyd fallen. Was vom Wasser ungelöst blieb, löste sich nur zum Theil in Salzsäure mit brauner Farbe zu Iridiumsesquichlorür. Auf angegebene Weise verhält sich jedoch nur das Ruthenium, oder ein Gemenge dieses Metalls mit Iridium, während das reine Iridium bei dieser Behandlungsweise ein von jenem durchaus verschiedenes Verhalten zeigt. Daher hatte auch das daraus dargestellte Sesquichlorür und seine Doppelsalze Eigenschaften, welche nur dem Rutheniumsesquichlorür zukommen, nämlich seine braune Farbe **), seine grofse tingirende Kraft, die Eigen-

*) Berzelius Handbuch der Chemie 1834 Bd. III S. 218 und Poggendorff's Annalen Bd. XIII S. 432.

**) Hr. v. Berzelius zieht die Richtigkeit meiner Ansicht, dafs das reine Iridiumsesquichlorürsalz stets olivengrün, und nur dann braun

thümlichkeit, bei einer gewissen Behandlungsweise seine Farbe in blau, violett, roth und grün umzuwandeln und endlich durch Alkalien ein braunes Oxyd zu geben. Das reine Iridiumsesquichlorür, namentlich das Kaliumdoppelsalz, ist von mir dargestellt worden *). Es hat eine geringe, hell olivengrüne Farbe und ist, zu Pulver zerrieben, fast weifs. Alkalien bewirken in der Lösung dieses Salzes bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, beim längeren Erhitzen erst färbt sie sich indigoblau und läfst später blaues Iridiumoxyd $IrO_2 + 2$ aq. fallen. Die Lösung des Sesquichlorürsalzes verändert sich beim Abdampfen mit einem Ueberschusse von Chlorkalium nicht im geringsten, und es ist die constanteste Chlorverbindung des Iridiums, während das Sesquichlorür von Berzelius bei dieser Behandlungsweise in Kaliumiridiumchlorid und Chlorür zerfiel. Das Salz des reinen Sesquichlorürs krystallisirt in kleinen, glänzenden, augitförmigen Prismen, welche nach der Formel:

$$3\,K\,Cl + Ir_2\,Cl_3 + 6\,aq.$$

---

sey, wenn es rutheniumhaltig ist, in Zweifel. Er führt einen Versuch an, welcher meine Meinung zu widerlegen scheint. Allein dieser Versuch kann nur den Beweis führen, dafs eine Verbindung von Iridiumsesquichlorür mit Chlorid eine braune Farbe hat, oder sehr stark tingirt ist, jedoch nur in dem Falle, dafs die Voraussetzung, welche Hr. v. Berzelius dabei macht, dafs nämlich beim Erhitzen der Chloridlösung eine Reduction Statt finde, — ihre Richtigkeit hat. Es beweist aber dieser Versuch keineswegs, dafs das reine Sesquichlorür braun seyn könne. Die bei dem Abdampfen der Lösung des Kaliumiridiumchlorids Statt findende merkwürdige Metamorphose des Salzes ist auch von mir bemerkt worden, und ich habe in meiner ersten Abhandlung über den Platinrückstand ihrer erwähnt und sie auch für eine Reduction gehalten. Jetzt, da mir die chemischen Eigenschaften des Iridiums schon mehr bekannt sind, scheint es mir, als wenn hierbei ein anderer, mir bisher noch unerklärlicher Umstand obwalte. (Berzelius Jahresbericht 1845, S. 300.)

*) Berzelius Jahresbericht 1845, S. 297.

zusammengesetzt sind, beim Trocknen in der Wärme ihr Wasser verlieren und undurchsichtig, auch heller von Farbe werden.

Glüht man hingegen reines Iridium mit einer hinreichenden Menge Salpeter, zwei Stunden hindurch, in einem Silbertiegel, so erhält man eine schwarzgrüne Masse, welche sich zum Theil in Wasser mit tief indigoblauer Farbe löst (basisches iridiumsaures Kali), zum Theil als schwarzblaues, krystallinisches Pulver ungelöst zurückbleibt (saures iridiumsaures Kali). Dieses Pulver ist nach dem Auswaschen vollkommen neutral und geschmacklos, entwickelt beim Uebergiefsen mit Salzsäure *sehr viel* Chlor und löst sich darin mit indigoblauer Farbe ohne Rückstand auf. Dieses Pulver besteht in 100 Theilen aus :

61,79 Iridium, 14,99 Sauerstoff, 11,89 Kali und 11,33 aq.

Doch wechselt die Menge des Kalis bis zu 14 pC., während Sauerstoff und Iridium immer constant in den Verhältnissen von 1 At. Iridium zu 3 At. Sauerstoff bleiben. Das durch's Auflösen des sauren iridiumsauren Kalis in Salzsäure erhaltene blaue Chlorid, ist sehr unbeständig, es färbt sich nach einiger Zeit chromgrün und geht beim Erwärmen in das gewöhnliche rothbraune Iridiumchlorid über : $IrCl_2$. Ueber die Zusammensetzung des blauen Chlorids bin ich noch nicht im Reinen, da es sich sehr leicht zersetzt und weder in fester Form, noch als krystallinisches Doppelsalz darstellen läfst. Da es aber ohne Concurrenz eines Oxydationsmittels zu dem gewöhnlichen braunrothen Chloride wird, da es bei der Einwirkung von Alkalien das blaue Oxyd IrO_2 giebt, da es ferner aus der Iridiumsäure unter Entwickelung von Chlor entsteht, so ist es klar, dafs es eine niedere Chlorstufe seyn mufs, als die seyn könnte, welche der Iridiumsäure entspräche, auch kann es keine niedere Chlorstufe, als das gewöhnliche Chlorid seyn. Es bleibt also nichts anderes übrig, als vorauszusetzen, dafs das blaue Chlorid entweder eine isomere Modification des rothbraunen Chlorids, oder eine chemische Verbindung des rothbraunen Chlorids mit Salzsäure, oder aber eine

blofse Auflösung des Iridiumoxydes in Salzsäure, oder endlich eine Chlorstufe sey, welche zwischen dem Oxyde und der Iridiumsäure mitten innen liege und die Zusammensetzung $Ir_2 Cl_5$ habe. Letztere Ansicht scheint mir jedoch die unwahrscheinlichste, weil das blaue Chlorid beim Uebergange in das rothe keine Chlorentwickelung wahrnehmen läfst. Wird das Iridium nicht gehörig stark und anhaltend mit Salpeter geglüht, so bleibt ein Theil des Metalls unoxydirt zurück, das oxydirte Iridium ist dann nicht mehr vollkommen löslich in Salzsäure und das saure iridiumsaure Kali, der Analyse unterworfen, giebt Resultate, welche der Zusammensetzung des Iridiumoxyds entsprechen.

Da nun die eben besprochene Oxydationsstufe des Iridiums IrO_3 eine Säure ist, so stellt sich ganz unwillkürlich die Frage auf, was das von Hrn. v. Berzelius aufgestellte Iridiumsesquioxyd Ir_2O_3 und das diesem entsprechende Chlorid $IrCl_3$ für Verbindungen sind. Ich habe mir vergeblich Mühe gegeben, nach der Methode des Hrn. v. Berzelius aus dem reinen Iridium diese Verbindungen darzustellen und kam gleich anfangs auf den Gedanken, dafs sie möglicher Weise Rutheniumverbindungen gewesen seyn mögen, um so mehr, da sie aus dem rutheniumhaltigen Osmirid auf eine Weise dargestellt wurden, dafs sie Ruthenium enthalten mufsten; allein die Eigenschaften des Rutheniumsesquichlorürs, der einzigen mir damals bekannten Chlorstufe, weichen bedeutend von denen des Iridiumsesquichlorids ab; jenes hat eine pomeranzengelbe Farbe, giebt mit Schwefelwasserstoff die charakteristische blaue Reaction und wird von Alkalien mit schwarzbrauner Farbe gefärbt; dieses hatte eine rosenrothe Farbe, wurde von Schwefelwasserstoff nur wenig afficirt und gab, mit Alkalien behandelt, ein gelbbraunes Oxyd. Nachdem ich aber das Kaliumrutheniumchlorid aufgefunden hatte, blieb kein Zweifel mehr übrig, dafs dieses Salz mit dem Kaliumiridiumsesquichlorid identisch sey, denn alle von Hrn. v. Berzelius darüber angegebenen Eigenschaften kommen auch meinem Salze zu. Zwar sind die

Resultate der Analysen beider Salze sehr verschieden ausgefallen; allein dieser Umstand kann mir meine Ueberzeugung nicht nehmen, denn Hr. v. B. hat, wie die Darstellung nachweist und er selbst zugiebt, ein unreines, Iridiumchlorid haltiges, Salz analysirt, während das meinige aus reinem Ruthenium dargestellt wurde.

Die Zusammensetzung des Kaliumruthenimmchlorids ist folgende :

Nach der Analyse.		N. d. Berechn.	Die des Kaliumiridiumchlorids nach B.	
Ruthenium	26,32	26,39	Iridium	23,92
Chlor	35,50	35,33	Chlor	24,17
Chlorkalium	37,63	37,78	Chlorkalium	51,91.

Es war sehr leicht, das, aus diesem Salze reducirte, Metall für Iridium anzusehen, denn es löste sich nicht beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali, es gab ferner mit Kochsalz und Chlor aufgeschlossen eine Lösung, deren Farbe eine so grofse Aehnlichkeit mit der des Iridiumchlorids hatte, dafs man nur, wenn man das Ruthenium kennt, sie unterscheiden lernt. Auch ich habe das Ruthenium, nachdem mir einige seiner vorzüglichsten Merkmale bekannt waren, zu wiederholten Malen für Iridium gehalten und die Arbeit aufgegeben, denn der eine Hauptcharakter, die blaue Reaction mit Schwefelwasserstoff, liefs sich nicht immer hervorrufen, und der andere, sein Verhalten zum Salpeter in der Glühhitze, wurde früher auch für den des Iridiums gehalten. Erst als ich eine genau vergleichende Untersuchung beider Metalle angestellt hatte, blieb mir kein Zweifel über die Eigenthümlichkeit des Rutheniums übrig.

Man hat bisher das Iridiumsesquioxydul für die wichtigste und am leichtesten darstellbare Oxydationsstufe des Iridiums angesehen, allein nach meinen Erfahrungen kann dieses Oxyd nur unter gewissen Bedingungen erhalten werden. Wird eine Lösung des Iridiumsesquichlorürs mit Kali behandelt, so entsteht kein

Niederschlag; erst beim anhaltenden Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit indigoblau und läfst hierauf ein dunkelblaues Oxydhydrat, $IrO_2 + 2$ aq. fallen, indem zugleich Sauerstoff aus der Luft absorbirt wird. Die dabei stattfindende Sauerstoffabsorption läfst sich durch folgenden Versuch unwiderleglich nachweisen. In eine zur Hälfte mit Sauerstoff angefüllte, mit Quecksilber gesperrte Röhre, wird eine Lösung des Kaliumiridiumsesquichlorürs und etwas Kali hineingebracht. Nach einiger Zeit fängt die Flüssigkeit an, von oben nach unten, wo sie das Gas berührt, sich intensiv violettblau zu färben, steigt in die Röhre empor, absorbirt Gas, wird immer dunkler und läfst zuletzt blaues Iridiumoxyd in reichlicher Menge fallen. Man sieht hieraus, dafs die niedern Oxydationsstufen des Iridiums auf nassem Wege nicht dargestellt werden können, denn das aus dem Chlorür dargestellte, durch Alkalien abgeschiedene Oxydul, geht sehr rasch in das blaue Oxyd über. Man erhält ein Sesquioxydul, wenn man das Sesquichlorürdoppelsalz mit $NaO\ CO_2$ vermischt, in einem Strome von Kohlensäure, bei schwacher Hitze in welcher das Oxydul nicht reducirt werden kann, zersetzt. Das Sesquioxydul bleibt, nach dem Auswaschen mit Wasser, als ein schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver zurück. Von diesem Sesquioxydul existirt ein lösliches, weifsgrünliches Hydrat, das jedoch sehr schwer darzustellen ist, weil es sich leicht oxydirt und in Oxydhydrat übergeht.

Die wichtigste, und am leichtesten darstellbare Oxydationsstufe des Iridiums ist das Oxyd IrO_2, welches dem Chloride $IrCl_2$ entspricht und stets gebildet wird, wenn eine Lösung irgend einer Chlorstufe des Iridiums mit Alkalien anhaltend erhitzt wird. Es setzt sich als voluminöses indigoblaues Präcipitat ab und enthält immer, selbst nach dem sorgfältigsten Auswaschen mit siedendem Wasser, 3 — 4 pC. Alkali. Seine Zusammensetzung ist $IrO_2 + 2$ aq., und es enthält im wasserleeren Zustande 14 pC. Sauerstoff. Beim Erhitzen in einem Strome von

Kohlensäure zeigt es ein momentanes, starkes Erglühen, wobei es schwarz, wasserleer und unlöslich in Säuren wird und zugleich 1 — 1½ pC. Sauerstoff verliert. Es ist fast unlöslich in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure; Salzsäure löst es, obgleich langsam, vollkommen auf, anfangs mit indigoblauer Farbe, hierauf wird es chromgrün und endlich beim Erhitzen rothbraun, wobei es in Iridiumchlorid umgewandelt wird. Es ist das Oxyd der älteren Chemiker, welches von den Neuern für eine Verbindung von Oxydul mit Sesquioxydul angesehen worden ist.

Sehr bemerkenswerth ist die Einwirkung der Alkalien auf das Iridiumchlorid bei der Bildung dieses Oxyds und die dabei stattfindenden Erscheinungen sind bisher ohne Erklärung geblieben. Schon in meiner ersten Abhandlung über den Platinrückstand bemerkte ich, dafs es mir vorkomme, als wenn die Alkalien das Iridiumchlorid zu niederen Chlorverbindungen reducirten, denn sie entfärben die stark tingirte Lösung dieses Salzes, ohne eine Fällung zu bewirken; allein der Umstand, dafs aus dieser Lösung beim Erhitzen das Oxyd IrO_2 niedergeschlagen wird, stimmt, dem Anscheine nach, nicht mit dieser Annahme überein. Später aber habe ich gefunden und kann jetzt auf eine unzweideutige Art nachweisen, dafs eine solche Reduction wirklich Statt findet. Reibt man nämlich pulverförmiges $KCl + IrCl_2$ mit einer geringen Menge nicht zu concentrirter Kalilauge in einem Schälchen mit einem weichen Körper, z. B. mit dem Finger, so verwandelt sich dieses Salz fast vollständig in ein hellgrünes krystallinisches Pulver, welches, unter dem Mikroscope betrachtet, aus olivengrünen, augitförmigen Krystallen des Kaliumiridiumsesquichlorürs besteht. Es wird von der Kalilösung nicht zersetzt, löst sich vollkommen in Wasser und geht, beim Behandeln mit Salpetersäure, in das Chloridsalz über. Vermischt man eine ziemlich concentrirte Lösung des Iridiumchlorids mit Aetzkalilösung, so entsteht anfangs ein kirschrother Niederschlag

von sehr kleinen Krystallen des Kaliumiridiumchlorids, dieser löst sich aber sehr bald auf, indem sich die Flüssigkeit olivengrün färbt. Fügt man hierauf starken Weingeist hinzu, so sondert sich ein weifser, in's Grünliche spielender Niederschlag ab, der ebenfalls Kaliumiridiumsesquichlorür, aber im höchst fein zertheilten Zustande ist, welches sich leicht in Wasser löst und nach der Analyse die Zusammensetzung jenes Salzes hatte.

Dieses merkwürdige Factum läfst sich nur durch die Annahme erklären, dafs das Kali dem Salze Chlor entzieht, ohne diesen durch Sauerstoff zu ersetzen, indem das Kali hier ebenso, wie auf freies Chlor wirkt und auf einer Seite Chlorkalium, auf der anderen chlorigsaures Kali bildet. Das dabei gebildete Chlorürsalz wird bei gewöhnlicher Temperatur von dem freien Kali nicht zersetzt; erwärmt man es aber, so bemerkt man, dafs es eine Farbenveränderung erleidet, von Olivengrün in's Blafsgelbe. Diefs ist der Zeitpunkt, wo auch das Iridiumsesquichlorür zersetzt und Sesquioxydul ausgeschieden wird; allein dieses löst sich in dem Kali auf und man bemerkt keine Absonderung eines Niederschlags. Erhitzt man die Flüssigkeit anhaltend, so absorbirt sie Sauerstoff, und das Sesquioxydulhydrat scheidet sich, nach dem Uebergange in Oxyd, als blaues Präcipitat ab. Dafs das Sesquioxydulhydrat in Kali gelöst ist, läfst sich durch folgenden Versuch nachweisen. Erhitzt man eine durch Kali reducirte, olivengrüne Iridiumchloridlösung bis zu dem Punkte, wo sie sich entfärbt, und fügt dann vorsichtig, tropfenweise eine Säure hinzu, so scheidet sich ein weifser, in's Grünliche spielender Niederschlag, das Sesquioxydulhydrat ab, welches sehr bald, unter Sauerstoffabsorption, erst hellblau, dann dunkler und indigoblau wird und in Oxyd übergeht.

Diese Einwirkung der Alkalien auf das Iridiumchlorid giebt uns Aufschlufs über den Hergang bei der von Döbereiner entdeckten Methode der Darstellung des reinen Platinsalmiaks aus einer Auflösung des rohen Platinerzes durch Anwendung

von Kalkwasser. Fällt man nämlich eine unreine Platinlösung, ohne sie zuvor mit Kalkwasser behandelt zu haben, mit Salmiak, so ist es vorzugsweise das Iridiumchloriddoppelsalz (nach dem Platinsalmiak das schwerlöslichste von allen), welches sich dem Platinsalze beimengt und ihm eine mennigrothe Farbe ertheilt. Behandelt man aber die Platinlösung zuvor mit Kalkwasser oder Kalkmilch, so wird das Iridiumchlorid in Sesquichlorür übergeführt und dadurch in eine Verbindung verwandelt, welche mit Chlorammonium ein sehr leichtlösliches Doppelsalz bildet, welches bei der Fällung des Platinsalmiaks nicht niedergeschlagen wird. Die übrigen Alkalien wirken ebenso ein, wie das Kalkwasser, obgleich dieses vor ihnen den Vorzug verdient, weil es zugleich einen Theil des Iridiums als Oxyd fällt. Dafs dabei auch Platin und die übrigen Platinmetalle zum Theil gefällt werden, habe ich schon früher nachgewiesen.

Auch andere Reductionsmittel, als: schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, SnCl, Hg Cl, Blutlaugensalz, Weingeist etc., reduciren das Iridiumchlorid zu Sesquichlorür; allein die Reduction bleibt hier stehen und geht nicht bis zum Chlorür weiter, während in einigen Fällen Metall abgeschieden wird, ohne dafs sich Chlorür gebildet hat. Das Iridiumsesquichlorür scheint auch in dieser Beziehung die constanteste Iridiumverbindung zu seyn, denn ich habe mir vergebliche Mühe gegeben, auf dem Wege der Reduction das Chlorür und seine Doppelsalze darzustellen. Auch auf andere Weise ist es mir bisher nicht gelungen, Chlorürverbindungen zu gewinnen, obgleich ich alle von Hrn. v. B. angegebenen Methoden zu ihrer Darstellung versucht habe. Zwar hat Hr. v. B. bei der Behandlung des pulverförmigen Iridiums mit Chlor ein graugrünes Chlorür erhalten, allein diese Substanz scheint mir kein reines Chlorür, sondern ein Gemenge von Sesquichlorür mit Metall zu seyn; denn behandelt man dieses Chlorür, nachdem man es zum feinsten Pulver zerrieben hat, nochmals mit Chlor, so wird, ohne

dafs sich die Farbe der Verbindung verändert und ohne Bildung einer Spur des Chlorids, mehr Chlor absorbirt, und die Verbindung nähert sich alsdann der Zusammensetzung des Sesquichlorürs. Auf diese Weise läfst sich jedoch kein reines Sesquichlorür darstellen, weil die Hitzgrade, bei welchen sich die Verbindung bildet und zersetzt, sehr nahe aneinander liegen. Diese grünen Verbindungen enthalten mehr oder weniger unangegriffenes Metall; denn vermischt man sie mit Kochsalz und behandelt sie in einer Hitze, welche der bei ihrer Bildung angewendeten gleich ist, mit Chlor, so bleibt beim Auflösen in Wasser stets ein Antheil metallisches Iridium zurück. Es bleibt also, meines Erachtens nach, die Darstellung des Iridiumchlorürs und seiner Doppelsalze eine noch zu lösende Aufgabe, denn die bisher beschriebenen Chlorürsalze scheinen mir, der Beschreibung nach, Sesquichlorürverbindungen gewesen zu seyn *).

Das metallische, auf trockenem Wege dargestellte Sesquichlorür, wird von Alkalien nur wenig angegriffen, und es läfst sich auf diese Weise kein Oxydul darstellen, denn es verhält sich in dieser Beziehung wie das Rutheniumchlorür. Ein geringer Antheil des Chlorürs wird zwar zersetzt, und das ausgeschiedene Oxyd färbt die Masse schwarz, allein der Rückstand enthält noch viel Chlor, selbst wenn man das Chlorür mit Aetz-

*) Diese Vermuthung ist nicht ohne Wahrscheinlichkeit, denn ich finde in der Originalabhandlung des Hrn. v. B. keine Analyse über die Zusammensetzung der Chlorürdoppelsalze, sondern nur die Formel des Ammoniumdoppelsalzes, $N H_4 Cl + IrCl$; ferner ist im Allgemeinen erwähnt, dafs in diesen Salzen die Menge des Chlors in beiden Metallen gleich sey, — ein Verhältnifs, das auch in den Sesquichlorürsalzen vorkommt. Die Angaben über Farbe und Löslichkeit stimmen recht gut mit den Eigenschaften der Sesquichlorürsalze überein, und endlich habe ich bei der Darstellung derselben nach den Vorschriften von Hrn. v. Berzelius stets entweder Gemenge, oder Sesquichlorürsalze erhalten.

kalilösung bis zur Trockene eindampft und die Masse mit Wasser gut ausgewaschen hat. In der alkalischen Flüssigkeit ist ein Theil des Oxyds gelöst und die Flüssigkeit färbt sich erst rosenroth, dann violett, zuletzt blau und Säuren fällen daraus blaues Iridiumoxyd.

Da es mir gelungen ist, durch Reduction des Kaliumiridiumchlorids mittelst schwefliger Säure ein reines Iridiumsesquichlorürsalz darzustellen, so versuchte ich aus dem Platinchlorid auf ähnliche Weise eine entsprechende Platinverbindung zu gewinnen; allein es scheint die Verbindung $Pl_2 Cl_3$ nicht zu existiren. Ich behandelte eine concentrirte Lösung des neutralen Platinchlorids so lange mit schwefliger Säure, bis dieselbe eben anfing von Salmiak nicht mehr gefällt zu werden und eine dem Iridiumchloride ähnliche Farbe angenommen hatte. Hierauf vermischte ich sie mit einer concentrirten Lösung des Chlorkaliums und erhielt einen fleischrothen, gelatinösen Niederschlag, welcher aber sehr bald in kleine, prismatische, gelbrothe Krystalle überging, welche auf einem Filtrum gesammelt, mit wenigem kaltem Wasser und hierauf mit Weingeist ausgewaschen wurden. Das in Wasser leichtlösliche Salz gab bei der Analyse die Zusammensetzung des Magnus'schen Salzes $KCl+PtCl$. Aus der von den Krystallen abgesonderten Lösung, schofs beim Abdampfen noch mehr von diesem Salze an, aber in ziemlich grofsen prismatischen Krystallen, von rother, in's Bräunliche spielender Farbe. Da nun dieses Salz im wasserleeren Zustande eine braune Farbe hat, so frägt es sich, ob das, durch starkes Erhitzen aus dem Platinchloride dargestellte, grangrüne Chlorür auch eine reine Verbindung, oder ob es nicht etwa ein basisches Chlorür ist, welches Oxyd enthält. Der Umstand, dafs Magnus auf anderem Wege ein braunes Chlorür erhalten hat, macht jene Ansicht nicht ganz unwahrscheinlich. Bisher habe ich jedoch keine Gelegenheit gehabt, diese Frage durch Versuche zu entscheiden.

Da ferner Ruthenium und Iridium beim Glühen mit Salpeter sich zu Säuren oxydiren, so suchte ich das Verhalten des Platins bei ähnlicher Behandlungsweise zu studiren. Es wurde daher Platinschwamm mit einer hinreichenden Quantität Salpeter in einem Tiegel von Silber anhaltend und stark geglüht, die Masse mit Wasser ausgezogen und das Ungelöste gut ausgewaschen. Die Flüssigkeit enthielt etwas Platinoxydkali gelöst und hatte eine schwach gelbe Farbe. Das Ungelöste war braun, an einigen Stellen gelbbraun und löste sich in Salzsäure, *ohne die geringste Entwickelung von Chlor,* zum Theil als Platinchlorid auf, zum Theil blieb Kaliumplatinchlorid und etwas metallisches Platin ungelöst zurück. Es war kein Grund vorhanden, die braune Verbindung zu analysiren, da aus ihrem Verhalten hervorgeht, dafs sie ein Gemenge von Platinoxyd, Platinoxydkali und metallischem Platin war. Obgleich dieser Versuch ein negatives Resultat gegeben hat, so schliefst er doch nicht die Möglichkeit einer Verbindung PtO_3 aus.

Vergleicht man das Ruthenium mit dem Iridium, so ergiebt sich, dafs beide in ihren Verbindungsverhältnissen einem gleichen Typus folgen; allein die daraus hervorgehenden Verbindungen der einzelnen Metalle, obgleich sie im Allgemeinen einige Aehnlichkeit haben, sind doch in ihren speciellen Eigenschaften sehr verschieden. Während die niederen Chlorstufen des Iridiums nur schwach gefärbt sind und nach Mafsgabe der Vereinigung mit mehr Chlor intensiver gefärbt werden, zeigen die Chlorverbindungen des Rutheniums die entgegengesetzten Eigenschaften. Das Chlorür ist schwarz oder intensiv blau, das Sesquichlorür schon schwächer, tief pomeranzengelb, das Chlorid rosenroth und am wenigsten stark gefärbt. Die Iridiumchloridsalze des Kaliums und Ammoniums gehören dem gleichaxigen Krystallsysteme an, die Sesquichlorürsalze dem ungleichaxigen. Die Rutheniumchloriddoppelsalze hingegen krystallisiren in Prismen, die Sesquichlorürsalze in Octaëder und Kuben. Die Iridium-

chloridsalze sind schwerlöslich in Wasser, die Sesquichlorürsalze leichtlöslich; das Rutheniumchloridsalz hingegen ist weit leichter löslich als das Sesquichlorürsalz, das in dieser Beziehung dem Kaliumiridiumchloride ähnlich ist. Das Ruthenium hat eine gröfsere Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden, als das Iridium, daher denn mehrere seiner Oxydationsstufen durch's Glühen an der Luft dargestellt werden können, und diese Oxyde werden nicht, wie die des Iridiums, in starker Glühhitze reducirt; daher denn auch diese Oxyde bei gewöhnlicher Temperatur von Wasserstoff nicht so leicht reducirt werden, als die des Iridiums.

Nachdem ich mich mit den Fundamentalverbindungen des Iridiums, mit Ausnahme des Chlorürs, dessen Nachweisung mich gegenwärtig beschäftigt, bekannt gemacht habe, liegt es mir ob, auch eine vergleichende Untersuchung des Rhodiums und Rutheniums vorzunehmen, denn jenes Metall ist unter den Platinmetallen am wenigsten genau untersucht, und es ist sehr wahrscheinlich, dafs das Rhodium dem Verbindungstypus des Rutheniums folge. Die Darstellung der verschiedenen Oxydations- und Chlorstufen des Rhodiums ist jedoch viel schwieriger als die der übrigen Platinmetalle und wird einen grofsen Aufwand von Zeit und Mühe kosten. Auch die verschiedenen Hauptverbindungen des Osmiums habe ich durch eigene Anschauung kennen gelernt und bei dieser Arbeit Resultate erhalten, welche mit den, von Hrn. v. Berzelius über diesen Gegenstand mitgetheilten genau übereinstimmen. Palladium habe ich bei meinen Arbeiten nur in geringer Menge erbeuten können, allein sie war hinreichend, um mich mit den Haupteigenschaften dieses Metalls vertraut zu machen. Wenn ich nun auf diese Weise mir eine genugsame Erfahrung über das Verhalten der bisher bekannten Platinmetalle werde gesammelt haben, dann gedenke ich eine nochmalige, genaue Untersuchung des Platinerzes und des Osmirids vorzunehmen, um zu entscheiden, ob in diesen

Erzen, wie ich Grund habe zu vermuthen, noch andere, bisher unbekannte Körper vorkommen. Die Platinrückstände eignen sich weniger gut zu einer solchen Untersuchung, weil die nicht geringe Anzahl anderer Mineralien, welche sie enthalten, die Untersuchung sehr schwierig und verwickelt macht.

Ueber das Glycerin;

von *F. Rochleder.*

Die Fette werden bekanntlich durch die Einwirkung starker Basen oder Säuren zerlegt in eine fette Säure und in Glycerin. In folgenden Zeilen soll eine Methode beschrieben werden, das Glycerin darzustellen, die von den bis jetzt bekannten abweicht. Wenn Ricinusöl in absolutem Alkohol gelöst und durch die erwärmte Flüssigkeit ein Strom trockenes Salzsäuregas geleitet wird, so erleidet das Fett eine Zersetzung. Schüttelt man, wenn das Salzsäuregas lang genug eingewirkt hat, die Flüssigkeit mit Wasser, so erhält man eine Emulsion die sich bald in eine ölige, aufschwimmende und in eine stark saure wässerige Schichte trennt. Diese Letztere wird mittelst eines Hebers von der öligen Schichte getrennt und in einer Platinschale im Wasserbade eingedampft. Es geht anfangs eine grofse Menge Salzsäure hinweg, zuletzt bleibt eine gelbliche, syrupdicke Masse zurück. Wird diese mit Aether behandelt, so löst sich ein Theil davon darin auf, während der andere von Aether nicht gelöst wird. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt eine ölige Substanz zurück, die aus den Verbindungen der fetten Säuren des Ricinusöls mit Aethyloxyd besteht, die in Aether unlösliche

Substanz stellt nach dem Trocknen im Vacuo einen schwach gelblichen Syrup dar, der alle Eigenschaften des Glycerins besitzt. Das Glyceryloxyd der Fette, die im Ricinusöl enthalten sind, ist also durch Aethyloxyd ersetzt worden, während es sich mit dem Wasser verbunden hat, welches der Alkohol bei seinem Uebergange in Aether abgegeben hatte.

Berichtigung über die Zusammensetzung des Eigelbs;

von Dr. *F. Kodweiss.*

In den Comptes rendus von 1846, pag. 464, lese ich so eben die Berichterstattung über ein Mémoire des Hrn. Prof. Gobley, das den Titel führt: Chemische Untersuchung über das Eigelb. Im Sommer 1843 habe ich in Prof. Redtenbacher's Laboratorium und unter dessen Anleitung über denselben Gegenstand gearbeitet, bin jedoch später durch meine nicht chemischen Berufsgeschäfte an der Beendigung des Angefangenen und überhaupt an jedweder chemischen Beschäftigung verhindert worden. Indessen habe ich über die im Verlaufe jenes Sommers erhaltenen Resultate während der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Gratz, und zwar in der dritten Sitzung der chemischen Section am 20. September 1843, einige Notizen mitgetheilt, welche ich im Auszuge aus dem amtlichen Berichte, hier kurz anzuführen mir erlaube:

»Wenn man frischen Eidotter mit kaltem Aether auszieht, sodann diese Lösung destillirt, den Rückstand in der Retorte mit Alkohol so lange wascht, als dieser noch gefärbt wird, so

bleibt ein wenig gefärbtes, bei niederer Temperatur halb fest werdendes, mild schmeckendes Fett zurück, welches — weingeist- und ätherfrei — sehr schwer verseifbar ist. Wird die Seife dieses Fettes mit einem Bleisalze zersetzt, die erhaltene Bleiverbindung mit Aether ausgezogen, sodann die ätherische Lösung mittelst einer Säure zerlegt und der Aether verdampft, so erhält man eine schwach gelbgefärbte flüssige Oelsäure, die aber an der Luft bald dunkler und dickflüssig wird. Aus der nicht in Aether auflöslichen Bleiverbindung erhält man durch Zerlegung mit einer Säure eine feste, fette Säure, welche mit Wasser destillirt, ein Destillat liefert, das sich durch einen starken und angenehmen Geruch nach gebratenen Hühnern auszeichnet. Die feste fette Säure schmilzt bei 58° C. und ist ein Gemenge von drei fetten Säuren, nämlich von Talg- und Margarinsäure mit einer geringen Menge einer sauerstoffreicheren Säure. Man trennt diese drei Säuren von einander durch Auflösen des Gemisches in viel Weingeist und äufserst langsames Verdunsten der Lösung; die erhaltenen Krystallisationen unterwirft man mehrmals einer gleichen Behandlung, bis die Schmelzpunkte der Producte sich nicht mehr ändern. Diese Scheidung geht nur langsam vor sich, denn es scheint eine Doppelsäure von Talg- und Margarinsäure zu existiren, welche — obgleich die eine dieser Säuren erst bei 70° und die andere bei 60° schmilzt — dennoch einen niedrigeren Schmelzpunkt, als beide haben, besitzt, und welche Doppelsäure nur sehr allmälig in ihre beiden Glieder zerfällt; — directe Versuche, die in dieser Beziehung angestellt wurden, sprechen für diese Ansicht *). Wenn der Alkohol, welcher dazu gedient hat, den Rückstand des ätherischen Auszuges zu

*) Dieser Gegenstand ist von Dr. Gottlieb in dessen vor Kurzem bekannt gemachter Arbeit über die Oelsäure bekanntlich näher erörtert worden. (Diese Annal. Bd. LVII S. 37.)

waschen, verdampft wird, so erhält man eine eigenthümliche, in ihrem äufseren Aussehen dem Ohrenschmalz sehr ähnliche Substanz, welche in Aether und Alkohol leicht löslich ist, ebenso in Wasser, mit welchem sie einen wahren Seifenleim bildet. Uebrigens ist ihr noch eine bemerkenswerthe Menge Cholsterin beigemengt, das man durch langsames Verdampfen der weingeistigen Lösung daraus rein erhält. Jene Substanz entwickelt, mit Kali gekocht, reichlich Ammoniak. Sie enthält Phosphor, aber keinen Schwefel; aus der wässerigen Lösung kann sie, wie eine Seife, durch Kochsalz mit allen ihren Eigenschaften wieder abgeschieden werden; ebenso durch verdünnte Säuren; concentrirtere wirken verändernd. Aufser diesen angeführten Körpern enthält das Eigelb noch Spuren eines flüchtigen aromatischen Oels und einen orangegelben, harzartigen Farbstoff."

Soweit der Auszug aus dem amtlichen Berichte, d. d. 20. Februar 1843.

Ich habe diesen Daten nur noch beizufügen, dafs die sauerstoffreichere, feste fette Säure des verseiften Eieröls, nie in solcher Menge erhalten werden konnte, um diejenigen Analysen mit ihr anstellen zu können, durch welche ihre Zusammensetzung aufser allen Zweifel gesetzt wäre; was aber das Vorhandenseyn der Talg- und Margarinsäure betrifft, so wurden beide Säuren mit allen ihren Kennzeichen und Eigenschaften aus der Eieröl-seife von mir dargestellt, auch ihre Zusammensetzung durch zahlreiche Analysen, deren Detail ich anzuführen für überflüssig halte, nachgewiesen. Es kann daher mit völliger Sicherheit zu den, von Hrn. Prof. Gobley als Bestandtheile des Eigelbs angeführten Stoffen, noch Stearin hinzugefügt werden.

Analyse der Asche von den Blättern der weifsen Rübe (Brassica Rapa L.);

von *Jos. Namur* aus Luxemburg.

Nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile gab das schön weifs gebrannte Kraut 9,39 pC. an Asche.

	Nach dem Mittel von 2 Analysen wurden in 100 gefunden :	Mit Hinweglassung von Kohle u. Sand gaben 100 Theile:
Kohle und Sand . . .	9,385	„
Kieselerde	5,475	6,144
Schwefelsäure	3,566	4,003
Phosphorsaures Eisenoxyd	1,187	1,332
Bittererde	6,636	7,447
Kali	26,311	29,529
Natron	1,878	2,107
Phosphorsäure	1,048	1,176
Chlornatrium	2,897	3,251
Kalk	22,724	25,510
Kohlensäure	17,377	19,501
	98,484	100,000.

Ausgegeben den 12. September 1846.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LIX. Bandes drittes Heft.

Ueber die Atomgewichte des Silbers und Kohlenstoffs;

von Dr. *Adolph Strecker*,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Giefsen.

Betrachtet man die von verschiedenen Chemikern gefundenen Atomgewichte des Kohlenstoffs, so findet man, dafs die nach derselben Methode bestimmten Zahlen sehr gut mit einander übereinstimmen, während bei verschiedenen Methoden die Werthe aufserordentlich abweichend sind. Bei der Berechnung des mittleren Fehlers der einzelnen Versuchsarten zeigt sich derselbe höchst unbedeutend im Vergleich zu den Abweichungen, welche die Atomgewichte unter sich zeigen. So wurde von Dumas und Stafs das Atomgewicht des Kohlenstoffs gleich 75 gefunden, mit einem mittleren Fehler von 0,05 bis 0,08, nach derselben Methode von Erdmann und Marchand gleich 75,05 mit dem mittleren Fehler zwischen 0,13 und 0,07; Liebig und Redtenbacher fanden für dasselbe die Zahl 75,85 mit einem mittleren Fehler von 0,05, während Berzelius dasselbe zu 75,12 annimmt.

Es zeigt diefs, dafs entweder bei allen Versuchsarten, oder

bei allen mit Ausnahme einer einzigen, constante Fehler vorkommen müssen, die natürlich bei Berechnung des arithmetischen Mittels nicht verschwinden.

Bei den Versuchen der Hrn. Dumas und Stafs *), Erdmann und Marchand mag dieser Fehler etwa darin zu suchen seyn, dafs das von der Kalilauge absorbirte Sauerstoffgas nicht ganz entfernt wurde, weil man kein Mittel hat, den Zeitpunkt zu entdecken, wo es durch atmosphärische Luft verdrängt ist. Es würde dadurch das Gewicht der erhaltenen Kohlensäure vermehrt, mithin das Atomgewicht des Kohlenstoffs vermindert werden. Dieser Fehler wird immer ziemlich gleich grofs und unabhängig von dem Gewichte der verbrannten Kohle seyn; mithin wird bei kleineren Gewichtsmengen die Erniedrigung mehr betragen, als bei gröfseren und in der That findet man, dafs bei den Verbrennungen des künstlichen Graphits und des Diamants die vier kleinsten Mengen die kleinsten Atomgewichte, die fünf gröfsten dagegen auch die gröfsten Atomgewichte geben.

Ebenso ist es wahrscheinlich, dafs die Asche des Graphits und der Diamanten im unoxydirten Zustande in denselben enthalten ist, wodurch zuviel von dem Gewichte der Substanz abgezogen, daher das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu niedrig gefunden wurde. Endlich wird jede Spur von Wasserstoff, weil das gebildete Wasser als Kohlensäure gewogen wurde, eine Erniedrigung des Atomgewichts hervorgebracht haben. Diese beiden letzten Fehler, von denen indessen der erstere der beträchtlichere ist, wirken in derselben Richtung wie der erste und lassen das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu niedrig finden. Bedenkt man nun noch die Menge der Fehler, die leicht aus der aufserordentlichen Zusammengesetztheit der Apparate, der Veränder-

*) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. XXXVIII. S. 161.

lichkeit des Gewichts der Kaliapparate bei verschiedenem Feuchtigkeitszustande der Luft, der Schwierigkeit der vollständigen Austrocknung der Gase, sowie der langen Dauer des Versuchs selbst entspringen, so kann man zwar der Geschicklichkeit der Ausführung seine Bewunderung nicht versagen, mufs aber zugleich gestehen, dafs die Wahl dieser Methode keine glückliche genannt werden kann.

Betrachtet man dagegen die Methode von Liebig und Redtenbacher, die bekanntlich in mehreren Silbersalzen die Menge des Silbers bestimmten und aus dem hieraus berechneten Atomgewicht der Säure, deren Formel bekannt, das Atomgewicht des Kohlenstoffs herleiteten, so zeigt sie den aufserordentlichen Vorzug der gröfsten Einfachheit. Durch drei Wägungen des unveränderlichen Porzellantiegels ist Alles bestimmt. Die zu den Versuchen gewählten Salze sind sämmtlich krystallinisch, lassen sich leicht rein darstellen und bei verschiedener Bereitungsart kann kein constanter Fehler vorhanden seyn. Die angewandte Methode der Rechnung setzt aber voraus, dafs die Atomgewichte des Silbers und Wasserstoffs genau bekannt sind, indem sonst die Fehler des Silbers etwa zum achten Theil und die des Wasserstoffs etwa zur Hälfte sich auf das Atomgewicht des Kohlenstoffs werfen. Zur Zeit der Anstellung der Versuche genossen die von Berzelius hierfür bestimmten Zahlen noch unbedingtes Vertrauen und es wurde daher auch das hiernach berechnete Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75,85 von vielen Chemikern angenommen. In späterer Zeit wurde das Atomgewicht des Wasserstoffs von Dumas genauer bestimmt, indem er statt 12,479 die Zahl 12,51 fand, wodurch indessen das Atomgewicht des Kohlenstoffs nur um 0,02 etwa erniedrigt werden müfste. Dagegen bestimmte Marignac das Atomgewicht des Silbers zu 1350, was eine Verminderung um 0,2 hervorbringen würde, und in neuester Zeit endlich zu 1349,01.

Bei dieser Unsicherheit über das Atomgewicht des Silbers

mufs man zu einem andern Weg bei der Berechnung des Atomgewichts des Kohlenstoffs seine Zuflucht nehmen. Ueberlegt man nämlich, dafs wenn die Atomgewichte der übrigen in den Silbersalzen vorkommenden Elemente bekannt wären, man aus jedem Versuch eben so gut das Atomgewicht des Silbers oder des Wasserstoffs bestimmen könnte; oder vielmehr, dafs man alle drei Atomgewichte als unbekannt ansehen und aus ihnen berechnen kann, da die Versuche mit Salzen von verschiedenen Formeln angestellt wurden, so ergiebt sich hieraus der Weg, den man einzuschlagen hat, um denselben Vortheil zu erhalten, den die directe Wägung der aus einer gewissen Menge von Kohlenstoff erhaltenen Kohlensäure gewährt, nämlich den: von keinem auf eine andere Art gefundenen Atomgewicht abhängig zu seyn. Man hätte demzufolge nur das arithmetische Mittel der Gewichte der Silbersalze und des darin enthaltenen Silbers für die einzelnen Versuchsreihen zu nehmen und aus den hierdurch möglichen drei Gleichungen die drei zu suchenden Zahlen zu bestimmen. Ein weit besseres Resultat erhält man aber, wenn man die Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate vornimmt, die zwar bis jetzt noch nicht bei den Chemikern gebräuchlich ist, sich aber wohl bald den ihr gebührenden Vorzug bei den chemischen Arbeiten erwerben wird. Die Entwicklung dieser Methode findet sich in zerstreuten Abhandlungen von Gaufs, Bessel, Hansen, in den »astronomischen Nachrichten« von Schumacher, sowie in mehreren astronomischen Schriften von Gaufs und hieraus entlehnt in den Lehrbüchern der practischen Astronomie, practischen Geometrie und höhern Geodäsie von Jahn, Gerling, Fischer, worunter sich namentlich letzteres durch vollständige Zusammenstellung und leichte Uebersicht der Formeln auszeichnet, weshalb ich bei allen Formeln auf dasselbe verweisen werde. Es wäre indessen sehr zu wünschen, dafs für Chemiker ein solches Buch existirte, in dem die Anwendung der Integralrechnung vermieden wäre,

was in allen Fällen möglich ist, wie ich im Folgenden in einem besonderen Falle zeigen werde.

Aus den 20 von Liebig und Redtenbacher veröffentlichten Versuchen *), kann man folgende Gleichungen ansetzen, worin x das Atomgewicht des Silbers, y das des Wasserstoffs, z das des Kohlenstoffs, m das Gewicht des Silbersalzes, s das des erhaltenen Silbers und v den Fehler des Versuchs in Bezug auf die Gewichtseinheit des in ihm erhaltenen Silbers **) bezeichnet.

Die Versuche über das essigsaure Silberoxyd geben fünf Gleichungen von der Form :

$$4z + 3y - \frac{m-s}{s} x + 400 = v$$

die über das weinsaure und traubensaure Silberoxyd zehn Gleichungen von der Form :

$$4z + 2y - \frac{m'-s'}{s'} x + 600 = v'$$

und über das äpfelsaure Silberoxyd fünf Gleichungen :

$$4z + 2y - \frac{m''-s''}{s''} x + 500 = v''.$$

Diese Gleichungen haben sämmtlich die allgemeine Form :

$$\begin{aligned} ax + by + cz + n &= v \\ a'x + b'y + c'z + n' &= v' \\ a''x + b''y + c''z + n'' &= v'' \\ &\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

Das beste Resultat, das sich aus diesen Gleichungen ableiten läfst, ist nun offenbar dasjenige, für welches die Summe der

*) Diese Annalen Bd. XXXVIII. S. 134.

**) Diese Reduction auf die Einheit des Silbers ist defshalb nothwendig, damit alle Fehler von einerlei Art sind und nicht von dem Gewicht des erhaltenen Silbers abhängen.

Fehler, abgesehen von Zeichen, möglichst klein wird; da aber die Fehler entgegengesetztes Zeichen haben, mithin auch ohne möglichst klein zu seyn, beim Addiren sich aufheben können, so mufs man die Summe der Quadrate der Fehler, welche sämmtlich positiv sind, auf ein Kleinstes bringen.

Erhebt man mithin jede Gleichung aufs Quadrat und addirt sämmtliche, so erhält man :

$$v^2+v'^2+v''^2+\ldots = x^2(aa+a'a'+a''a''+\ldots)+2x\,(a(by+cz+n)+a'(b'y+c'z+n')+a''(b''y+c''z+n'')+\ldots\ldots)+(by+cz+n)^2 + (b'y+c'z+n')^2+(b''y+c''z+n'')^2+\ldots\ldots$$

oder indem wir dasselbe anders schreiben :

$$[vv] = x^2(aa+a'a'+a''a''+\ldots)+2x((ab+a'b'+a''b''+\ldots)y+(ac+a'c'+a''c''+\ldots\ldots)z+an+a'n'+a''n''+\ldots)+(by+cz+n)^2 + (b'y+c'z+n')^2+(b''y+c''z+n'')^2+\ldots\ldots$$

Statt dieser Coefficienten hat Gaufs folgende leichtere Bezeichungen eingeführt, er setzt nämlich :

$$(aa+a'a'+a''a''+\ldots\ldots) = [aa]$$
$$(ab+a'b'+a''b''+\ldots\ldots) = [ab]$$
$$(ac+a'c'+a''c''+\ldots\ldots) = [ac]$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Hierdurch erhält unsere Gleichung folgende Form :

$$[vv] = [aa]x^2+2x([ab]y+[ac]z+[an])+[(by+cz+n)^2].$$

Um diese Gleichung zum vollständigen Quadrat zu machen, haben wir den halben Coefficienten von x auf dem Quadrat zu addiren und abzuziehen, wodurch wir, nachdem durch [aa] dividirt ist, erhalten :

$$\frac{[vv]}{[aa]} = x^2+2x\left(\frac{[ab]y+[ac]z+[an]}{[aa]}\right)+\left(\frac{[ab]y+[ac]z+[an]}{[aa]}\right)^2 + \left[\frac{(by+cz+n)^2}{[aa]}\right]-\left(\frac{[ab]y+[ac]z+[an]}{[aa]}\right)^2$$

oder :

$$\frac{[vv]}{[aa]} = \left(x + \frac{[ab]y+[ac]z+[an]}{[aa]}\right)^2 + \left[\frac{(by+cz+n)^2}{[aa]}\right] - \left(\frac{[ab]y+[ac]z+[an]}{[aa]}\right)^2.$$

Die Werthe von y, z, welche die Summe der Fehlerquadrate zu einem Minimum machen, sind bestimmte Gröfsen, die wir für den Augenblick als bekannt betrachten; soll nun x dieselbe Eigenschaft haben, so mufs das Glied, in dem x vorkommt = o werden, oder es mufs seyn:

$$x + \frac{[ab]y + [ac]z + [an]}{[aa]} = o \text{ oder:}$$

$$[aa]x + [ab]y + [ac]z + [an] = o.$$

Verfahren wir auf dieselbe Art mit y und z, so erhalten wir analog:

$$[ab]x + [bb]y + [bc]z + [bn] = o$$
$$[ac]x + [bc]y + [cc]z + [cn] = o$$

welche drei Gleichungen diejenigen Werthe von x, y und z geben, durch welche die Summe der Fehlerquadrate auf ein Minimum gebracht wird.

Hierbei ist angenommen, dafs ein Versuch unter gleich günstigen Umständen angestellt wurde, wie die andern; diefs wird aber bei der Verbrennung verschiedener Silbersalze nicht der Fall seyn, denn es ist bekannt, dafs ein Salz leichter verbrennt als das andere, oder dafs es sich reiner darstellen läfst. Es wird daher der wahre Werth der zu suchenden Gröfsen näher an dem Resultate der bessern Versuche, als an dem der schlechtern liegen und man hat daher jenen mehr Einwirkung zu geben als diesen.

Man ermittelt zu diesem Zwecke, wie viel gleich gute Versuche man anstellen müfste, deren Genauigkeit man gleich 1 setzt, um aus ihrem arithmetischen Mittel eine Bestimmung

von derselben Genauigkeit zu erhalten, wie die, welche man aus den angestellten Versuchen erhält. Diese Zahl nennt man das Gewicht einer Versuchsreihe und man hätte so viel Gleichungen derselben Art anzusetzen, als das Gewicht Einheiten enthält, oder was dasselbe ist, man multiplicirt die Gleichungen einer Versuchsreihe mit der Quadratwurzel des dieser Versuchsreihe angehörigen Gewichts. Die Gewichte zweier Bestimmungen verhalten sich aber, wie man theoretisch nachweisen kann, wie die Quadrate ihrer mittlern Fehler.

Der Gang der Rechnung wäre daher folgender:

Man bestimmt zuerst die mittlern Fehler jeder Versuchsreihe, berechnet hieraus die ihnen zukommenden Gewichte, führt diese Gewichte in die Gleichungen ein, berechnet aus ihnen die Werthe von x, y, z und setzt die gefundenen Werthe an die Stelle von x, y, z in die einzelnen Gleichungen, wodurch man ihre Fehler findet. Aus den Fehlern berechnet man von Neuem die Gewichte, darauf x, y, z und fährt so lange fort, bis sich dieselben nicht mehr ändern.

Gehen wir nun zu diesen Rechnungen über, so haben wir zuerst das Gewicht der Salze und des Silbers auf den leeren Raum zu reduciren. Nehmen wir das specifische Gewicht des essigsauren Silberoxyds zu 3,128 an, so verdrängen 3,128 Grm. einen Cubikcentimeter Luft, dessen Gewicht = 0,00123 Grm. anzunehmen ist; es ist mithin für jeden Gramm dieses Salzes $\frac{0{,}00123}{3{,}128}$ = 0,0004 Grm. dem Gewicht hinzuzufügen.

Verfährt man auf dieselbe Art mit den andern Salzen und dem Silber, indem man das specifische Gewicht des weinsauren Silberoxyds = 3,43, das des traubensauren Silberoxyds = 3,77, das des äpfelsauren Silberoxyds = 4,00 und das specifische Gewicht des Silbers = 10,5 annimmt, so erhält man:

		Gew. d. Salzes m	Gew. d. Silbers s	$\frac{m-s}{s}$
Essigsaures Silberoxyd.	Nr. 1)	4,8754	3,1493	0,54809
	„ 2)	7,5900	4,9035*)	0,54787
	„ 3)	6,4546	4,1699*)	0,54790
	„ 4)	5,7928	3,7419	0,54809
	„ 5)	4,1016	2,6493	0,54818
Weinsaures Silberoxyd.	„ 1)	3,8413	2,2772	0,68685
	„ 2)	2,7606	1,6367	0,68668
	„ 3)	3,2367	1,9185	0,68710
	„ 4)	5,4236	3,2150	0,68697
	„ 5)	0,9633	0,5711	0,68675
Traubens. Silberoxyd.	„ 1)	5,2657	3,1213	0,68702
	„ 2)	9,2697	5,4950	0,68693
	„ 3)	4,6745	2,7708	0,68706
	„ 4)	1,6325	0,9676	0,68716
	„ 5)	6,5997	3,9117	0,68717
Aepfelsaures Silberoxyd.	„ 1)	6,8750	4,2614	0,61332
	„ 2)	4,2648	2,6443	0,61283
	„ 3)	4,4318	2,7498	0,61168
	„ 4)	5,6507	3,5033	0,61296
	„ 5)	4,6834	2,9018	0,61396

Die arithmetischen Mittel und die Versuchsfehler sind hiernach folgende :

---

*) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. XXXVIII. S. 134 finden sich an dieser Stelle zwei Druckfehler :

Zeile 12 von oben statt 4,6950 lies 4,1695,

Zeile 13 von oben statt 4,7415 lies 3,7415.

	Essigsaures Silberoxyd.	Weinsaures Silberoxyd.	Traubensaures Silberoxyd.	Aepfelsaures Silberoxyd.
	$\frac{m-s}{s}$	$\frac{m-s}{s}$	$\frac{m-s}{s}$	$\frac{m-s}{s}$
	0,54803	0,68687	0,68707	0,61295
v	= 0,00006	0,00002	0,00005	0,00037
v′	= 0,00016	0,00019	0,00014	0,00012
v″	= 0,00013	0,00023	0,00001	0,00127
v‴	= 0,00006	0,00010	0,00009	0,00001
v⁗	= 0,00015	0,00012	0,00010	0,00101

Bei dem äpfelsauren Silberoxyd zeigen Nr. 3 und 5 einen unverhältnifsmäfsig grofsen Fehler, so dafs man annehmen mufs, dafs die Salze nicht rein waren, oder dafs sonst ein aufsergewöhnlicher Fehler stattfand, weshalb ich die Versuche nicht mit in Rechnung zog. Hierdurch ändert sich das arithmetische Mittel und die Versuchsfehler dieser Reihe, sie werden nämlich:

$$\frac{m-s}{s} = 0{,}61304 \qquad v = 0{,}00028$$
$$v' = 0{,}00021$$
$$v'' = 0{,}00008$$

Die Quadrate der Fehler sind demnach:

	Essigsaures Silberoxyd.	Weinsaures Silberoxyd.	Traubensaures Silberoxyd.	Aepfelsaures Silberoxyd.
v^2	= 0,0000000036	0,0000000004	0,0000000025	0,0000000784
v'^2	= 0,0000000256	0,0000000361	0,0000000196	0,0000000441
v''^2	= 0,0000000169	0,0000000529	0,0000000001	0,0000000064
v'''^2	= 0,0000000036	0,0000000100	0,0000000081	
v''''^2	= 0,0000000225	0,0000000144	0,0000000100	
[vv]	= 0,0000000722	0,0000001138	0,0000000403	0,0000001289

Nimmt man nun als Einheit einen Versuch, dessen Fehler = 0,0001, so ist das Gewicht eines einzelnen Versuchs für jede Reihe gleich dem Quadrate von 0,0001 dividirt durch das

Quadrat des mittlern Fehlers. Bezeichnet man diesen mittlern Fehler durch e_2, die Anzahl der Versuche einer Reihe durch m, so ist *) $e_2 = \sqrt{\frac{[vv]}{m-1}}$, daher das Gewicht eines einzelnen Versuchs $= \frac{0{,}00000001}{(e_2)^2} = \frac{0{,}00000001 \,.\, (m-1)}{[vv]}$; da aber m solcher Versuche vorhanden sind, so ist das Gewicht der ganzen Versuchsreihe : $p = \frac{0{,}00000001 \,.\, m \,.\, (m-1)}{[vv]}$.

Für die verschiedenen Salze erhält man hiernach folgende Werthe, indem man statt [vv] die früher gefundenen Zahlen substituirt :

Gewicht des essigsauren Silberoxyds $p = \frac{0{,}0000001 \times 200}{0{,}0000000722} = 2{,}77$

„ „ weinsauren „ $p' = \frac{0{,}00000001 \times 20}{0{,}0000001138} = 1{,}76$

„ „ traubensauren „ $p'' = \frac{0{,}00000001 \times 20}{0{,}0000000403} = 4{,}97$

„ „ äpfelsauren „ $p''' = \frac{0{,}00000001 \times 6}{0{,}0000001289} = 0{,}46.$

Das Gewicht des äpfelsauren Silberoxyds ist hierbei so gering, dafs, wenn man drei Unbekannte aus den Gleichungen berechnet, die letzten Coefficienten zu klein werden, um noch hinreichende Genauigkeit zu gewähren, weshalb ich es für besser hielt, das Atomgewicht des Wasserstoffs als bekannt anzusehen und nach den Dumas'schen Versuchen = 12,51 setzte. Der Fehler dieser Bestimmung ist nur sehr klein und kommt nur zum Theil auf das zu berechnende Atomgewicht des Kohlenstoffs.

Es wäre nun noch das arithmetische Mittel von $\frac{m-s}{s}$ für

*) Fischer, höhere Geodäsie I. S. 61.

das weinsaure und traubensaure Silberoxyd in ein Einziges zu verwandeln, indem wir dabei die gefundenen Gewichte in Betracht ziehen, wobei wir erhalten :

$\frac{0{,}68707 \times 4{,}97 + 0{,}68687 \times 1{,}76}{6{,}73} = 0{,}68702$ mit dem Gewichte $1{,}76 + 4{,}97 = 6{,}73$.

Man hat daher folgende drei Gleichungen *) :

$$(4z - 0{,}54803\ x + 437{,}53)\ \sqrt{2{,}77} = v$$
$$(4z - 0{,}68702\ x + 625{,}02)\ \sqrt{6{,}73} = v'$$
$$(4z - 0{,}61304\ x + 525{,}02)\ \sqrt{0{,}46} = v''.$$

Der leichteren Rechnung wegen setzen wir noch, da die Atomgewichte x und z annähernd bekannt sind :

$$x = 1350 + x'$$
$$z = 75 + z'$$

wodurch die Gleichungen werden :

$$(4z' - 0{,}54803\ x' - 2{,}310)\ \sqrt{2{,}77} = v$$
$$(4z' - 0{,}68702\ x' - 2{,}457)\ \sqrt{6{,}73} = v'$$
$$(4z' - 0{,}61304\ x' - 2{,}584)\ \sqrt{0{,}46} = v''.$$

Man findet hiernach bei der Berechnung der Summencoefficienten folgende Werthe :

$$[aa] = 4{,}18135 \quad [ab] = -25{,}6948 \quad [an] = 15{,}5957$$
$$[bb] = 159{,}360 \quad [bn] = -96{,}4918.$$

Führt man diese Werthe in die früher angeführten Gleichungen ein, so findet man durch Elimination :

---

*) Dafs man aber statt der 18 Gleichungen nur diese 3 anzusetzen braucht, um dieselben Summencoefficienten zu erhalten, ergiebt sich leicht aus folgender Betrachtung. Wenn man durch α, α', α'' die Abweichung der Werthe von $\frac{m-s}{s}$ vom arithmetischen Mittel A bezeichnet, so ist, da $\alpha + \alpha' + \alpha'' + \ldots = 0$; $(ab + a'b + a''b +) = mAb$; $(aa + a'a' + a''a'' + \ldots .) = m.AA + [2\,A\alpha] + [\alpha\alpha]$, in welchem Ausdruck $[2\,A\alpha] = 0$ und $[\alpha\alpha]$ als sehr kleine Gröfse vernachlässigt werden kann, so dafs : $[aa] = m\ .\ AA$.

$z' = 0{,}447\ x' = -0{,}98$, oder es ist :

$C = 75{,}447,\ Ag = 1349{,}02.$

Es sind nun wieder, die hieraus sich ergebenden Fehler, auf die Gewichtseinheit Silber reducirt, zu suchen.

Führt man die für C und Ag gefundenen Werthe in die Gleichungen ein, so findet man für $\frac{m-s}{s}$ folgende Werthe :

$\frac{m-s}{s} = 0{,}54804$ für essigsaures Silberoxyd,

$= 0{,}68702$ für weinsaures und traubens. Silberoxyd,

$= 0{,}61290$ für äpfelsaures Silberoxyd.

Es ergeben sich hieraus die Fehler :

Essigsaures Silberoxyd.	Weinsaures Silberoxyd.	Traubensaures Silberoxyd.	Aepfelsaures Silberoxyd.
$v = 0{,}00005$	$v = 0{,}00017$	$v = 0{,}00000$	$v = 0{,}00042$
$v' = 0{,}00017$	$v' = 0{,}00034$	$v' = 0{,}00009$	$v' = 0{,}00007$
$v'' = 0{,}00014$	$v'' = 0{,}00008$	$v'' = 0{,}00004$	$v'' = 0{,}00006$
$v''' = 0{,}00005$	$v''' = 0{,}00005$	$v''' = 0{,}00014$	
$v'''' = 0{,}00014$	$v'''' = 0{,}00027$	$v'''' = 0{,}00015.$	

Hierdurch erhält man, indem man die Fehler quadrirt und addirt :

$[vv] = 0{,}0000000731\ [vv] = 0{,}0000002263\ [vv] = 0{,}0000000518$

$[vv] = 0{,}0000001849$, woraus sich, auf die früher erwähnte Art, die Gewichte ergeben :

Essigsaures Silberoxyd $p = 2{,}740$

Weinsaures » $p = 0{,}884$

Traubensaures » $p = 3{,}861$

Aepfelsaures » $p = 0{,}325.$

Die Rechnung wird mit diesen Gewichten auf dieselbe Art wie früher vorgenommen; so findet man als Mittel zwischen dem weinsauren und traubensauren Silberoxyd für $\frac{m-s}{s}$

$$= \frac{0{,}68707 \times 3{,}861 + 0{,}68687 \times 0{,}884}{4{,}745} = 0{,}68703.$$

Statt der drei früher angewandten Gleichungen haben wir nun folgende :

$$(4z' - 0{,}54803\ x' - 2{,}310)\ \sqrt{2{,}740} = v$$
$$(4z' - 0{,}68703\ x' - 2{,}471)\ \sqrt{4{,}745} = v'$$
$$(4z' - 0{,}61304\ x' - 2{,}584)\ \sqrt{0{,}325} = v''.$$

Aus diesen Gleichungen berechnen sich folgende Summencoefficienten :

$$[aa] = 3{,}18475\ [ab] = -19{,}8433\ [an] = 12{,}0389$$
$$[bb] = 124{,}96\ [bn] = -75{,}5764.$$

Endlich erhält man hieraus :

$$z' = 0{,}428\ x' = -1{,}12 \text{ oder :}$$
$$C = 75{,}428,\ Ag = 1348{,}88.$$

Hieraus findet man für $\frac{m-s}{s}$ folgende Werthe :

für essigsaures Silberoxyd = 0,54804
„ weins. u. traubens. „ = 0,68704
„ äpfelsaures „ = 0,61290.

Die mittlern Fehler, daher auch die Gewichte, ändern sich also für das essigsaure und äpfelsaure Silberoxyd nicht, wohl aber für beide andere Salze, was nun zu berechnen ist.

Weinsaures Silberoxyd.	Traubensaures Silberoxyd.
$v = 0{,}00019$	$v = 0{,}00002$
$v' = 0{,}00036$	$v' = 0{,}00011$
$v'' = 0{,}00006$	$v'' = 0{,}00002$
$v''' = 0{,}00007$	$v''' = 0{,}00012$
$v'''' = 0{,}00029$	$v'''' = 0{,}00013$
$[vv] = 0{,}0000002583$	$[vv] = 0{,}0000000442$
$p = 0{,}774$	$p = 4{,}525.$

Hieraus findet man als Mittel bei dem weinsauren und traubensauren Silberoxyd $\frac{m-s}{s} = 0{,}68704$, und man erhält die Gleichungen :

$(4z' - 0{,}54803\ x' - 2{,}310)\ \sqrt{2{,}740} = v$
$(4z' - 0{,}68704\ x' - 2{,}484)\ \sqrt{5{,}299} = v'$
$(4z' - 0{,}61304\ x' - 2{,}584)\ \sqrt{0{,}325} = v''$
$[aa] = 3{,}44631\ [ab] = -21{,}3658\ [an] = 13{,}0268$
$[bb] = 133{,}824\ [bn] = -81{,}3276.$

Man findet hieraus:

$x' = -1{,}21\ z' = 0{,}415$ oder
$Ag = 1348{,}79,\ C = 75{,}415.$

Wenn man nun nochmals die Fehler der einzelnen Versuche berechnet, so findet man, dafs sie von den vorhergehenden nicht mehr abweichen. Es sind diefs also diejenigen Werthe von Ag und C, die mit den Versuchen am besten übereinstimmen.

Es sind nun noch die Grenzen anzugeben, innerhalb welcher wir die Werthe von Ag und C als bestimmt ansehen können, oder wir hätten den mittlern und den wahrscheinlichen Fehler dieser Bestimmungen zu ermitteln. Zu diesem Zwecke ist zuerst der mittlere Fehler der n einer jeden Gleichung zu bestimmen, indem wir die für x und y gefundenen Werthe in die mit den Gewichten multiplicirten Gleichungen einführen, wodurch wir erhalten:

$v^2 = 0{,}000462$ für die erste Gleichung
$v'^2 = 0{,}010650$ „ „ zweite „
$v''^2 = 0{,}000260$ „ „ dritte „

Hieraus ergiebt sich $[vv] = 0{,}011372$ und da *) $e_2 = \sqrt{\frac{[vv]}{n-\mu}}$ worin n die Anzahl der Gleichungen und μ die Anzahl der daraus bestimmten Unbekannten bezeichnet, findet man $e_2 = 0{,}1065$.

---

*) Fischer, höhere Geodäsie I. S. 61.

Um nun hieraus den mittleren Fehler für jede der Unbekannten zu finden, haben wir den mittleren Fehler der n durch die Quadratwurzel des Gewichts der Unbekannten zu dividiren; das Gewicht der Unbekannten ist der Coefficient, den die Unbekannte in der letzten Gleichung hat, nachdem alle andern Unbekannten eliminirt wurden *).

Wenn man aber x aus unseren Gleichungen eliminirt, so bleibt als letzter Coefficient von z : 1,364; daher ist der mittlere Fehler von z, $e_2 = \frac{0{,}1065}{\sqrt{1{,}364}} = 0{,}091$; eliminirt man dagegen z, so ist der letzte Coefficient von x.: 0,0351, daher sein mittlerer Fehler $e_2 = \frac{0{,}1065}{\sqrt{0{,}0351}} = 0{,}56$.

Hieraus berechnen sich endlich die wahrscheinlichen Fehler r, nach der Formel **) $r = 0{,}6744 \ldots \times e_2$ oder der wahrscheinliche Fehler von $x = 0{,}37$; der wahrscheinliche Fehler von $z = 0{,}061$. Aus den von mir berechneten Versuche erhält man daher :

$$C = 75{,}415 \pm 0{,}061, \quad Ag = 1348{,}79 \pm 0{,}37.$$

Das Atomgewicht des Silbers stimmt mit dem neuerdings von Marignac gefundenen = 1349,01 hinlänglich überein, indem dieses innerhalb der Fehlergrenzen unseres Resultates liegt, welche nämlich : 1349,16 und 1348,42 sind. Der wahrscheinlichste Werth 1348,79 ist zwar etwas geringer; aber diefs spricht nur für ihn, da, je mehr Fehlerquellen man bei der Bestimmung des Atomgewichts des Silbers vermieden hat, desto geringer dasselbe wurde, so dafs man nach und nach von 1351,6 zu 1350, 1349,01 kam. Mit dem Atomgewicht des Silbers steigt und fällt aber das Atomgewicht des Kohlenstoffs, so dafs nach der Annahme von Marignac das Atomgewicht

*) Fischer, höhere Geodäsie S. 131.

**) Dasselbe S. 59.

des Kohlenstoffs etwas höher liegen müfste, wenn auch innerhalb der von uns angegebenen Fehlergrenzen. Es ist unnöthig, noch die Bemerkung hinzuzufügen, dafs wenn das Atomgewicht des Silbers sich aus den Versuchen richtig berechnet, diefs ebenso mit dem des Kohlenstoffs der Fall seyn mufs.

Nimmt man aber das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75,00 und berechnet aus den erwähnten Versuchen das Atomgewicht des Wasserstoffs, so findet man es = 12,79 oder berechnet man das Atomgewicht des Silbers so findet man es :

1345,7 aus dem essigsauren Silberoxyd,

1346,5 „ „ wein- und traubensauren Silberoxyd,

lauter Zahlen, die zur Genüge beweisen, dafs das Atomgewicht des Kohlenstoffs nicht 75 seyn kann.

Für die Richtigkeit der von uns gefundenen Zahlen spricht auch noch die Analyse des benzoësauren Silberoxyds von Liebig und Wöhler, die als mittleren Werth das Atomgewicht desselben gleich 1420 fanden. Sie nahmen aber dabei das Atomgewicht des Silbers = 1351,6, während sie, nach dem von mir berechneten Atomgewicht 1348,79, hierfür 1417,05 gefunden hätten. Berechnet man nun die Zusammensetzung der Benzoësäure, nach der bekannten Formel, so erhält man :

I.		II.	
C	= 75	C_2	= 75,415
C_{14}	= 1050,00	C_{14}	= 1055,81
H_{10}	= 62,50	H_{10}	= 62,50
O_3	= 300	O_3	= 300,00
	1412,50		1418,31.

Endlich zeigen noch die von Dumas selbst angestellten Verbrennungen von Naphtalin, Benzin etc., dafs man bei der Verbrennung mit Sauerstoffgas keine richtigen Resultate erhält, sondern dafs stets ein Ueberschufs gefunden wird. Berechnet man nämlich nach dem Atomgewicht C = 75 die Kohlensäuremengen, welche bei den Verbrennungen zu erhalten waren und

vergleicht sie mit denjenigen, welche wirklich erhalten wurden, so findet man:

	Substanz.	Theoretische Kohlensäurem.	Wirklich erhalt. Kohlensäure.	Differenz.
Naphtalin	0,500	1,719	1,724	+ 0,005
	0,713	2,451	2,453	+ 0,002
	0,736	2,531	2,537	+ 0,006
	0,700	2,407	2,409	+ 0,002
Benzin	1,171	3,963	3,958	— 0,005
Camphor	1,011	2,929	2,931	+ 0,002
	1,007	2,917	2,918	+ 0,001
	1,006	2,915	2,911	— 0,004
Benzoësäure	1,100	2,781	2,782	+ 0,001
	1,106	2,796	2,797	+ 0,001

Woher kommt dieser Ueberschufs in der Mehrzahl der Analysen? Warum behauptet Herr Dumas, »dafs es unerläfslich ist, 1 oder 2 Grm. Materie zu nehmen, wenn man glaubwürdige Resultate erhalten will«? Der Grund hiervon kann nur folgender seyn: Das Atomgewicht 75 wurde aus Verbrennungen abgeleitet, bei denen im Mittel etwa 4 Grm. Kohlensäure erhalten wurde; erhält man nun bei einer Analyse nur 1—2 Grm. Kohlensäure, so werden die Fehler, die aus der Methode des Versuchs entspringen, zum Vorschein kommen, während man, wenn dieselbe Kohlensäuremenge erhalten wird, aus der das Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet wurde, ganz richtige Resultate findet.

Ich habe in dem Vorhergehenden eine Methode angegeben, nach der man bei der Bestimmung der Atomgewichte der Elemente sicher sehr gute Resultate erhält; doch halte ich die Atomgewichte des Silbers und Kohlenstoffs noch nicht für hinreichend genau bestimmt und es werden sich durch fortgesetzte Analysen die Fehlergrenzen noch weit enger ziehen lassen.

Auch halte ich es für nothwendig, aus den leicht auszuführenden Analysen organischer Kalk- und Barytsalze das Atomgewicht des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs auf ähnliche Art, wie im Vorhergehenden, abzuleiten, um jeden aus einer Versuchsart etwa entstehenden constanten Fehler zu vermeiden. Die Versuche von Liebig und Redtenbacher waren zu einem andern Zweck angestellt worden, als ich sie benutzte und es wird zur vollständigen Erledigung der Frage nothwendig seyn, eine andere Auswahl unter den Silbersalzen zu treffen und namentlich die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Silbersalzen mehr wechseln zu lassen. Zugleich werde ich dann aus stickstoffhaltigen Silbersalzen das Atomgewicht des Stickstoffs mit dem des Silbers, Kohlenstoffs und Wasserstoffs bestimmen und ich glaube, dafs namentlich die Uebereinstimmung des Atomgewichts des Wasserstoffs mit dem von Dumas gefundenen eine hinreichende Bürgschaft für die Genauigkeit der übrigen abgeben wird. Ueberhaupt sollte man kein Atomgewicht für sich aus einer Versuchsreihe bestimmen, sondern immer zugleich mit einem schon genau bekannten, indem nur eine Uebereinstimmung dann hinreichende Sicherheit für die Genauigkeit des gesuchten Atomgewichts gewährt.

In neuester Zeit hat Marignac *) einige Versuche über das essigsaure Silberoxyd angestellt, die bei gleicher Methode, wie die hier berechneten, auch dasselbe Resultat gaben. Er glaubt aber, dafs mit den Dämpfen Silber fortgerissen wird und ändert defshalb die Bestimmungsart so, dafs er gröfsere Mengen (24—30 Grm.) des Silbersalzes in einer Glasröhre erhitzt und durch einen Aspirator Luft, in der Art darüber leitet, dafs die sich entwickelnden Gase durch das schon reducirte Silber streichen müssen. Er fand hierdurch in gut übereinstimmenden

*) Bibliothèque universelle, Fevr. 1846.

Versuchen in dem essigsauren Silberoxyd : 64,664 pC. Silber, während Liebig und Redtenbacher im Mittel 64,618 fanden.

Wenn die Annahme von Marignac, dafs Silber beim Glühen im bedeckten Tiegel verloren geht, wirklich richtig wäre, so müfsten bei den Versuchen von Liebig und Redtenbacher die zwischen 1 und 9 Gramme verbrannten immer eine der angewandten Menge des Salzes proportionale Menge von Silber weggerissen worden seyn, was nicht wahrscheinlich und ferner bei den Salzen, die einen gröfseren Silbergehalt, daher geringere Gasentwicklung zeigen, eine mit dem Silbergehalt zunehmende Menge von Silber verloren gegangen seya, da alle vier Versuchsreihen sehr genau dasselbe Atomgewicht des Kohlenstoffs geben. Viel wahrscheinlicher scheint es mir, dafs der gröfsere von Marignac gefundene Silbergehalt des essigsauren Silberoxyds von einem Gehalt des Silbers an Kohle herrührt, die bekanntlich bei so grofsen Mengen von Silber und seiner Methode des Versuchs leicht zurückbleibt. Fernere Versuche werden uns über die Richtigkeit der einen oder andern Annahme belehren.

Ueber das Aequivalentgewicht des Chlors;

von *Marignac.*

(Bibliothèque universelle, Fevr. 1846.)

Das von Gerhardt erhaltene Aequivalentgewicht des Chlorkaliums weicht beträchtlich von dem meinigen ab. Er findet, dafs 100 Theile chlorsaures Kali beim Glühen 60,949 Chlorkalium geben, während ich 60,839 erhielt, was mit den älteren Ver-

suchen von Berzelius, der 60,85 und mit denen von Pelouze, der 60,840 fand, übereinstimmt. Ich will nun zeigen, dafs dieser Unterschied nicht, wie Gerhardt annimmt, durch eine geringe Menge von Chlorkalium, die sich durch das Sauerstoffgas verflüchtigt, entsteht; es ist diefs aber nicht sehr schwer.

In der That hatte ich bei allen meinen Versuchen, aufser dem Asbestpfropfen, der in dem Hals der Retorte angebracht war, eine Uförmig gekrümmte Röhre angebracht, durch die das Gas streichen mufste und die mit Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke enthielt, um jede Spur von Feuchtigkeit zu bestimmen, die in dem nicht vollkommen trocknen chlorsauren Kali enthalten seyn konnte. Da aber bei meinen letzten Versuchen das Salz vollkommen trocken war, so nahm die Röhre nicht an Gewicht zu. Es ist demnach unmöglich, dafs sich Chlorkalium verflüchtigt hatte; doch zeigen diefs folgende Versuche noch deutlicher. Ich versuchte die Gegenwart von Chlor in dem Sauerstoffgas theils dadurch zu entdecken, dafs ich das Gas durch mehrere Flaschen streichen liefs, welche salpetersaures Silberoxyd und schwefelige Säure enthielten, theils indem ich es in luftleeren Kolben sammelte, in denen es 24 Stunden lang mit Ammoniak in Berührung blieb. In beiden Fällen entdeckte ich die Gegenwart von Chlor, aber die Menge war zu gering, um den geringsten Einflufs auf das Resultat der Analyse zu haben. Bei diesem Verfahren mufste ich nothwendig sämmtliches Chlorkalium erhalten, welches durch das Sauerstoffgas fortgeführt worden war und als ich die Operation mit mehr als 50 Grm. vornahm, müfste ich nach Gerhardt 55 Milligramme Chlorid erhalten haben, fand aber nicht einen. Ich will gerade nicht behaupten, dafs dieser Chemiker ungenaue Resultate erhalten hat, aber es ist unmöglich, dafs der Unterschied in unseren Resultaten einem Verlust von Chlorkalium bei meinen Versuchen zugeschrieben werden kann; da die Versuche von Gerhardt nicht im Detail beschrieben wurden, so kann

ich nicht über dieselben urtheilen. Ich will nur bemerken, dafs er mit 4—5 Grm. operirte, während ich 60—70 Grm. nahm, wodurch meiner Meinung nach die Fehlerquellen sehr vermindert werden.

Nehmen wir nun an, die Versuche von Gerhardt wären genau und ziehen wir daraus die Schlüsse. Zuerst findet man für das Aequivalent des Chlorkaliums die Zahl 936,45. Da er keine andern Versuche anstellte, um die Mengen von Chlor und Kalium darin zu bestimmen, so müssen wir dieselben aus den Versuchen von Berzelius, oder aus meinen berechnen. Nach Berzelius erhält man aus 100 Theilen Chlorkalium 192,40 Chlorsilber, ich fand 192,269. Daraus ergiebt sich als Aequivalentgewicht des Chlorsilbers 1801,73 oder 1800,50; nun geben nach Berzelius 100 Theile Silber 132,75 Chlorsilber, nach meinen Versuchen 132,854; hieraus berechnet sich nach Berzelius für das Aequiv. des Silbers 1357,24, nach mir 1355,25. Chlor hat demnach zur Aequivalentzahl 444,49 oder 445,25.

Man mag daher die Analysen von Berzelius oder meine nehmen, man findet nicht 450 als Aequivalent des Chlors. Es ist unbegreiflich, wie Gerhardt zu dieser Zahl kommt, wenn er sich nicht etwa auf Analysen stützt, die er in seiner Abhandlung nicht erwähnt hat.

Es ist vielleicht nützlich, einige Bemerkungen über den genauen Zusammenhang zu machen, durch den das Aequivalent des Chlors mit dem von einigen andern Elementen verbunden ist. Dieser Zusammenhang ist so, dafs wenn man das Aequivalent des Chlors ändert und zu 450 annimmt, es nöthig seyn wird, eine grofse Anzahl von Analysen zu wiederholen, deren Genauigkeit hinlänglich gesichert scheint, welche aber bei dieser Voraussetzung sich widersprechen.

Das Aequivalent des Silbers ist direct aus dem des Chlors, durch die Analyse des Chlorsilbers, abgeleitet; diese Bestimmung

ist sehr einfach und wurde häufig mit sehr wenig abweichenden Resultaten wiederholt. Es ist unmöglich, 1350 als Aequivalent des Silbers zu finden, wenn man für das Calor *) 450 annimmt. Das Aequivalent dieses Metalls müfste erhöht werden und alle Versuche setzen es dann zwischen 1370 und 1375; nach der Annahme der Multiplen vom Wasserstoff müfste es 1375 seyn.

Das Aequivalent des Kohlenstoffs läfst sich durch sehr einfache Versuche aus dem des Silbers ableiten, aus Versuchen, in denen keine bedeutenden Fehler möglich sind. Sie stützen sich auf die Zerlegung der Silbersalze von organischen Säuren. Wir finden sehr genaue Versuche darüber in einer Abhandlung von Liebig und Redtenbacher **) über das Atomgewicht des Kohlenstoffs; sie erhielten dieselben Resultate aus den Analysen des essigsauren, weinsauren, traubensauren und äpfelsauren Silberoxyds. Ich stütze mich hier auf die Analyse des essigsauren Salzes. 28,8098 Grm. essigsaures Silberoxyd gaben 18,6113 Grm. Silber oder 64,6 pC. Ich wiederholte diese Analysen schon vor zwei Jahren, als ich die Atomgewichte einiger Elemente untersuchte.

Ich stellte das essigsaure Silberoxyd durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in Essigsäure dar und reinigte es durch zweimalige Krystallisation.

Beim Glühen in einem kleinen Porzellantiegel erhielt ich von:

3,3359 Grm. essigs. Silberoxyd	2,1561 Silber	=	64,633 pC.
3,0527 » » »	1,9727 »	=	64,621 »
		Mittel	64,627 »

*) Es müfsten in diesem Falle 100 Theile Silber 133,33 Chlorsilber geben; Berzelius fand 132,75, ich erhielt 132,85.

**) Diese Annalen Bd XXXVIII. S. 184.

Dieses Resultat giebt, wenn man die verdrängte Luft in Betracht zieht, 64,609 pC, was sehr nahe mit den von Liebig und Redtenbacher gefundenen Zahlen übereinstimmt.

Doch schien mir in der Methode eine geringe Fehlerquelle zu liegen; in der That, es ist unmöglich zu hindern, dafs einige Silbertheilchen bei der Zersetzung des Salzes fortgerissen werden und verloren gehen. Um diefs zu vermeiden, änderte ich den Versuch in der Art ab, dafs ich das Silbersalz in eine Röhre von hartem Glas brachte, durch welche mittelst eines Aspirators ein Strom von Luft ging. Indem ich zuerst das eine Ende erhitzte und dann gegen den Luftstrom mit dem Feuer fortrückte, zwang ich die sich entwickelnden Gase, durch eine lange Säule von reducirtem, porösem Silber zu gehen, so dafs kein Theilchen desselben fortgerissen werden konnte. Bei dieser Methode erhielt ich von dem essigsauren Silberoxyd :

	Grm. Salz	Grm. Silber	
Einmal krystallisirt	24,717	15,983 = 64,665	pC.
Zweimal „	21,202	13,709 = 64,661	„
Dreimal „	31,734	20,521 = 64,666	„
	77,653	50,213 = 64,664	„

Diese Methode ist offenbar genauer als die andere, und man erhält hierbei einen etwas gröfseren Silbergehalt. Indessen, welches Resultat wir anwenden mögen, der Schlufs ist derselbe.

Wenn das Aequivalent des Silbers 1375 ist, so mufs das Aequivalent des Kohlenstoffs, nach Liebig und Redtenbacher's Versuchen, 79 und nach meinen 78,47 seyn, Zahlen, die nach den schönen Versuchen von Dumas über das Atomgewicht des Kohlenstoffs nicht möglich sind. Nehmen wir 75 als Atomgewicht des Kohlenstoffs an, so finden wir als Aequivalent des Silbers 1349,6. Ich erhielt 1349,01 durch gleichzeitige Untersuchung von Chlor, Kalium und Silber. Eine so vollkommene Uebereinstimmung der nach den verschiedensten Methoden ge-

fundenen Zahlen läfst keinen beträchtlichen Irrthum zu. Das Aequivalent des Stickstoffs läfst sich gleichfalls aus denen von Silber und Chlor aus Versuchen ableiten, die eine grofse Genauigkeit gestatten, so dafs kein Aequivalent ohne das andere geändert werden kann. Das Aequivalent des Stickstoffs ist sehr genau durch die Dichte des Gases bestimmt worden; es ist 175, oder weicht wenig davon ab.

Nehmen wir nun für den Augenblick die Multipla des Wasserstoffs, 1375, 450 und 175 als die Aequivalente des Silbers, Chlors und Stickstoffs an, so erhalten wir folgendes Resultat:

100 Thl. Silber müssen geben 156,36 Thl. salpetersaures Silberoxyd; ich fand durch Versuche 157,455 Thl. und L. Gmelin 157,43 — 157,62 Thl., 100 Thl. Silber in einer Lösung erforderten 49,09 Thl. Salmiak zur Fällung; ich erhielt 49,556 und Pelouze fand 49,556 und 49,517 Thle.

Diese Versuche geben sämmtlich Resultate, die sich weit von den berechneten entfernen; sie sind daher entweder falsch, oder 450 mufs als Aequivalent des Chlors verworfen werden.

Ich will zum Schlufs noch einiger Versuche erwähnen, die ich anstellte, um aus dem Atomgewicht des Chlors das des Bleis abzuleiten; ich veröffentlichte dieselben nicht, weil sie im Verhältnifs zu anderen Methoden nicht genau genug sind.

Wenn man Chlorgas über metallisches Blei streichen läfst, so geht die Verbindung unter Licht und Wärmeentwickelung vor sich und man erhält geschmolzenes Chlorblei. Am Ende der Glasröhre hinderte ein Asbestpfropf das Entweichen von Chlorblei. Ich erhielt dabei folgende Resultate:

20,506 Grm. Blei	gaben	27,517 Grm.	Chlorblei	=	134,190 pC.
16,281 „	„	„	21,858 „	„	=	134,225 „
25,454 „	„	„	34,149 „	„	=	134,159 „

Nehmen wir 443,20 als Aequivalent des Chlors an, so er-

halten wir 1295,87 als Aequivalent des Bleis; nehmen wir aber 450 für's Chlor, so erhalten wir 1315,75 für's Blei.

Ich versuchte ebenso ein bekanntes Gewicht von Chlorblei in Chlorsilber zu verwandeln, durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd, und erhielt dabei von :

12,534 Grm.	Chlorblei	12,911 Grm.	Chlorsilber	=	103,01 pC.
14,052 „	„	14,506 „	„	=	103,23 „
25,533 „	„	26,399 „	„	=	103,39 „
			Mittel	=	103,21 „

Diese Zahl weicht wenig von der von Berzelius ab, welcher 103,35 erhielt.

Nach diesem Resultat erhält man nach den älteren Atomgewichten, für das Blei 1293,27, nach der Zahl 450 für Chlor und 1375 für Silber dagegen findet man 1318,24. Das Atomgewicht des Blei's ist aber nach den genauen Versuchen von Berzelius 1294,5, was gut mit meinen Versuchen übereinstimmt; aber es ist durchaus nothwendig, 450 als Aequivalent des Chlors zu verwerfen.

Die obigen Betrachtungen werden vielleicht zu weitläufig scheinen, um eine Hypothese zurückzuweisen, welche sich nicht auf eine Reihe von Versuchen stützt. Doch wollte ich nur zeigen, dafs wenn eine Anzahl von Versuchen einen Chemiker dahin führen sollte, 450 als Aequivalent des Chlors zu finden, die Frage noch nicht gelöst wäre, sondern dafs er, um seiner Zahl Eingang zu verschaffen, erst alle vorher erwähnten Versuche wiederholen und zeigen müfste, welche Fehlerquellen zu den Resultaten Veranlassung gaben, die so weit sich von dieser Hypothese entfernen.

Ueber die Einwirkung der Cyansäure auf Alkohol und auf Aldehyd;

von *J. Liebig* und *F. Wöhler*.

1) *Allophansäure.* — Unter dem Namen Cyanäther haben wir vor bereits fünfzehn Jahren einen Körper beschrieben, der sich augenblicklich bildet, wenn man den Dampf von Cyansäure in Alkohol leitet *). Er krystallisirt in farblosen Prismen und zerfällt in höherer Temperatur in Alkohol und in Cyanursäure. Die Analysen ergaben für seine Zusammensetzung die empirische Formel :

$$C^8\ N^2\ H^8\ O^6.$$

Hiernach konnte er betrachtet werden als eine Verbindung von :

1 Aeq. Aether	C^4	H^5	O
2 » Cyansäure	C^4	N^2	O^2
3 » Wasser		H^3	O^3
	C^8	N^2 H^8	O^6,

oder die Formel verdreifacht als eine Verbindung von :

3 Aeq. Aether	C^{12}	H^{15}	O^3
2 » Cyanursäure	C^{12}	N^6 H^6	O^{12}
3 » Wasser		H^3	O^3
	C^{24}	N^6 H^{24}	O^{18},

was auch als eine Verbindung von 3 Aeq. Alkohol mit 2 Aeq. Cyanursäure repräsentirt werden konnte, in Uebereinstimmung mit seiner Zerlegungsweise in der Wärme. Was man auch in diesem Körper annehmen mochte, Cyansäure oder Cyanursäure,

*) Poggendorff's Annal. Bd. XX S. 396.

so hatte er, verglichen mit den übrigen Aetherverbindungen, eine anomale Zusammensetzung. Schon damals machten wir die Beobachtung, dafs dieser Cyanäther, mit Barytwasser zersetzt, ein Barytsalz bildete, das sich weder wie cyansaurer, noch wie cyanursaurer Baryt verhielt. Wir haben dieses Verhalten jetzt genauer studirt und sind dadurch zu dem unerwarteten Resultat gelangt, dafs dieser Cyanäther weder Cyansäure, noch Cyanursäure, sondern eine neue Säure enthält, für die wir den Namen *Allophansäure* vorschlagen *).

Diese Säure enthält die Elemente von 2 Aeq. Cyansäure und 3 Aeq. Wasser. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel: $C^4\ N^2\ H^3\ O^5$ ausgedrückt. Der krystallisirte Cyanäther ist die ganz normale, wasserfreie Aetherverbindung derselben und besteht aus:

1 Aeq. Aether	C^4	$H^5\ O$
1 „ Allophansäure	$C^4\ N^2\ H^3\ O^5$	
	$C^8\ N^2\ H^8\ O^6$.	

Sie entsteht dadurch, dafs sich 2 Aeq. wasserhaltige Cyansäure das Wasseratom assimiliren, welches sich vom Alkohol trennt, indem er in Aether übergeht.

Zu den Beweisen für diese Ansicht gehört zunächst die Thatsache, dafs diese Säure auf andere Basen übertragen werden kann. Als Typus ihrer Salze wollen wir das Barytsalz beschreiben, das einzige, mit dem wir uns näher beschäftigt haben. Es ist:

$$\dot{Ba} + C^4\ N^2\ H^3\ O^5.$$

Es könnte, ganz entsprechend der zuerst angeführten Betrachtungsweise der Aetherverbindung als zweifach-cyansaurer Baryt mit 3 Aeq. Wasser betrachtet werden =

$$\dot{Ba} + 2\ C^2\ NO + 3\ \dot{H}.$$

*) Weil sie etwas Anderes ist, als sie ihrer Zusammensetzung and Entstehung nach scheint.

Allein es hat nicht die Eigenschaften eines cyansauren Salzes, so wenig wie die eines cyanursauren.

Der allophansaure Baryt entsteht, wenn man die Aether- oder Holzgeistverbindung in Barytwasser auflöst. Er setzt sich allmälig in harten, warzenförmigen Krystallaggregaten ab und in der Flüssigkeit bleibt Alkohol, den wir durch Destillation mit allen seinen Eigenschaften abscheiden konnten. Am besten verfährt man auf die Weise, dafs man den Aether mit Barytwasser und mit krystallisirtem Barythydrat zusammenreibt, wobei sich ersterer allmälig vollständig auflöst und das im Ueberschufs angewandte Barythydrat ungelöst bleibt. Wärme darf man hierbei nicht anwenden. Die Flüssigkeit wird dann in ein verschliefsbares Gefäfs filtrirt und wohl verschlossen mehrere Tage lang hingestellt. Allmälig setzt sich das Barytsalz meist in einzelnen, durchscheinenden, runden Aggregaten von kleinen Krystallen, bisweilen auch in zusammenhängenden Krystallrinden ab. Noch unter der Flüssigkeit stöfst man die Krystalle los, giefst erstere rasch ab, indem man eine kleine Menge kohlensauren Baryt, der sich zufällig mit abgesetzt haben kann, abschlämmt, wäscht die Krystalle einige Mal mit wenigem kaltem Wasser ab und läfst sie bei gewöhnlicher Lufttemperatur auf Papier trocknen.

Dieses Salz reagirt alkalisch und ist in Wasser wieder vollständig, jedoch nur schwer löslich. Wird seine Lösung erhitzt, so trübt sie sich noch unter 100° und läfst den ganzen Barytgehalt als kohlensauren Baryt fallen. Zugleich entwickelt sich unter Aufbrausen Kohlensäure, und in der Flüssigkeit findet man dann nichts Anderes als reinen Harnstoff.

Wird das Salz in einer Retorte für sich erhitzt, so entwickelt es, ohne die geringste Spur von Wasser, eine grofse Menge von kohlensaurem Ammoniak ($\dot{N}H^3\ \dot{C}$) und verwandelt sich in neutralen cyansauren Baryt, der klar geschmolzen zurückbleibt.

Uebergiefst man das Salz mit einer Säure, so entwickelt es unter starkem Brausen Kohlensäure, und zwar ohne den geringsten Geruch nach Cyansäure. Die entstandene Lösung enthält keine Spur Ammoniak, wie es bei einem cyansauren Salz der Fall seyn mufs, sondern statt dessen Harnstoff. Auf dieselbe Weise, nur langsamer, wird es selbst durch Kohlensäuregas zersetzt.

Macerirt man es kalt mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so erhält man nichts als kohlensauren Baryt und Harnstoff.

Die Lösung dieses Barytsalzes wird nicht durch neutrales salpetersaures Silberoxyd oder essigsaures Bleioxyd gefällt. Indessen nach etwa einer halben Stunde fängt die mit letzterem vermischte Auflösung an einen schweren, weifsen Niederschlag abzusetzen, der aber reines kohlensaures Bleioxyd ist.

Reibt man das Barytsalz bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron, in unzureichender Menge angewandt, zusammen, so entsteht das entsprechende Natronsalz. Man erhält es in kleinen Prismen krystallisirt, wenn man die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung mit Alkohol übergiefst. Seine Lösung reagirt alkalisch und wird nicht durch Chlorbarium gefällt. Erhitzt man sie aber, so fällt letzteres sogleich kohlensauren Baryt. Läfst man sie im leeren Raume verdunsten, so bleibt das Salz amorph, gelatinös und blauschillernd zurück. Bei nur 40 — 50° verdunstet, hinterläfst sie ein Gemenge von unverändertem Salz, kohlensaurem Natron und Harnstoff, letzterer ausziehbar durch Alkohol. Mischt man zu der Lösung des Natronsalzes Salpetersäure, so entwickelt es Kohlensäure und bald nachher scheiden sich glänzende Schuppen von salpetersaurem Harnstoff ab.

Das Natron- und das Kalisalz können übrigens auch krystallisirt erhalten werden, wenn man den Cyanäther in einer Alkohollösung von Natron- oder Kalihydrat auflöst. Das Kali-

salz setzt sich sehr bald daraus in Blättchen ab, welche die gröfste Aehnlichkeit mit chlorsaurem Kali haben. Auch das Kalksalz krystallisirt, ist schwerlöslich und wird erhalten, wenn man den Cyanäther in Kalkwasser auflöst und die Lösung verschlossen stehen läfst.

Alle diese Erscheinungen, welche die Salze zeigen, stehen mit der obigen Annahme, dafs sie eine eigenthümliche Säure = $C^4 N^2 H^3 O^5$, enthalten, in vollkommenem Einklang und sind mit Wahrscheinlichkeit auf keine andere Weise erklärbar. Diese Säure, sobald sie bei Gegenwart von Wasser von der Base getrennt, oder sobald die Lösung ihrer Salze erhitzt wird, nimmt die Elemente von 1 At. Wasser auf und zerfällt damit in Kohlensäure und in Harnstoff.

Diese Zersetzungserscheinungen, im Einklang mit der bekannten empirischen Formel für den sogenannten Cyanäther, waren für sich hinreichend, die Zusammensetzung für die Allophansäure festzustellen. Indessen, uns hiermit nicht begnügend, haben wir ihre Zusammensetzung auch durch directe Analysen des Barytsalzes controlirt.

I. Das Barytsalz, von verschiedener Bereitung und über Schwefelsäure getrocknet, gab in fünf Versuchen Quantitäten von schwefelsaurem Baryt, welche im Mittel 45,31 pC. Baryterde entsprechen. Das Maximum war 45,56, das Minimum 45,0. Die theoretische Zahl ist 44,57. Der gefundene kleine Ueberschufs hat unzweifelhaft in dem Umstand seinen Grund, dafs bei der Bereitung des Barytsalzes stets etwas kohlensaurer Baryt entsteht, dessen vollständige Entfernung sich nicht verbürgen läfst. Dieser aber enthält über 77 pC. Baryt.

II. 2,291 Grm. Barytsalz, mit Wasser gekocht, gaben 0,7345 Harnstoff = 15,01 Stickstoff und 1,2988 kohlensauren Baryt = 44,0 Baryt. Diese Methode der Analyse gestattete keine absolute Genauigkeit, indessen nähern sich die Zahlen so sehr den theoretischen, dafs sie als Bestätigung dienen können.

III. 0,797 Grm. Barytsalz, mit Natronkalk geglüht, gaben 1,993 Platinsalmiak = 15,875 Stickstoff.

IV. 0,559 Grm. Barytsalz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,338 $\dot{C}$.

V. 0,6297 Grm. Salz gaben 0,3054 $\dot{C}$ und 0,1076 $\dot{H}$.

Die Analyse IV hat 13,8 pC. Kohlenstoff und V 13,3 gegeben, statt der theoretischen Menge 14,01. Dieses Minus hat ohne Zweifel darin seinen Grund, dafs die Baryterde etwas Kohlensäure zurückgehalten hat.

Zusammengestellt, geben diese Analysen folgende Resultate:

		Berechnet nach $\dot{Ba} + C^4 N^2 H^3 O^5$	
Baryt	45,31	44,0	44,57
Kohlenstoff	13,80	13,3	14,01
Stickstoff	15,01	15,87	16,33
Wasserstoff	18,9	„	1,74
Sauerstoff	23,99	„	23,35.

Das Aequivalentgewicht der Allophansäure ist 1188,04. Sie ist so zusammengesetzt, als wäre sie eine Verbindung von 2 Aeq. Kohlensäure, 1 Aeq. Cyansäure und 1 Aeq. Ammoniak. Mit 1 Aeq. Wasser, das hinzukommt, bilden die beiden letzteren Harnstoff und die Kohlensäure tritt aus. Wir sind aber weit entfernt uns vorzustellen, dafs sie die Elemente wirklich so zusammengepaart enthalte.

Es versteht sich von selbst, dafs der krystallisirte Körper, der sich durch Einwirkung von Cyansäure auf Holzalkohol bildet, die Methylverbindung der Allophansäure ist.

2) *Trigénsäure.* — Die Entstehungsweise der Allophansäure führte auf die Idee, die Einwirkung der Cyansäure auf Aldehyd zu untersuchen. Das Verhalten ist ganz merkwürdig, beide Körper bilden mit einander eine neue Säure, die wir *Trigénsäure* nennen wollen. Ihre Zusammensetzung im krystallisirten Zustand wird durch die Formel: $\dot{H} + C^8 N^3 H^6 O^8$

ausgedrückt. Sie kann betrachtet werden als eine Verbindung von :

2 Aeq.	Cyansäure	$C^4 N^2$	O^2
1 „	Aldehyd	C^4	$H^3 O$
1 „	Ammoniak	N	H^3
		$C^8 N^3$	$H^6 O^3$.

Das basische Wasseratom mitgerechnet, enthält sie die Elemente von 1 At. Harnstoff und 1 At. cyansaurem Aldehyd (Acetyloxyd?).

Sie entsteht aus 1 Aeq. Aldehyd ($C^4 H^3 O + \dot{H}$) und 3 Aeq. wasserhaltiger Cyansäure, indem sich die Elemente von 1 Aeq. Cyansäure mit dem basischen Wasser aller 3 Cyansäureäquivalente in Kohlensäure und Ammoniak verwandeln. Das Ammoniak geht in die Verbindung ein, die Kohlensäure tritt gasförmig aus. Das Wasseratom des Aldehyds wird das basische Wasser der Säure.

Die Trigénsäure wird auf die Weise dargestellt, dafs man den Dampf von Cyansäure in wasserfreien Aldehyd leitet. Das Gefäfs, worin er enthalten ist, legt man in kaltes Wasser. Man darf nur wenige Grammen auf einmal anwenden, weil sonst leicht explosionartige Aufkochungen entstehen, wodurch die Masse herausgeschleudert wird. Die Flüssigkeit erwärmt sich, und nach einiger Zeit tritt plötzlich ein Moment ein, wo sie durch Entwickelung von Kohlensäure in lebhaftes Sieden geräth und sich in einen, das ganze Gefäfs ausfüllenden Schaum verwandelt. Dieser erstarrt zuletzt zu einer zähen, blasigen Masse, ganz wie calcinirter Borax. Hat man den Aldehyd durch Eis abgekühlt, was wohl das beste ist, so mischt er sich mit der Säure, ohne darauf zu wirken, und erst wenn das Gemisch die Lufttemperatur annimmt, beginnt darin die Kohlensäureentwickelung, die dann wie in einer gährenden Flüssigkeit Stunden und Tage lang anhalten kann. Das Product bildet entweder eine

zähe, halberstarrte Masse, oder eine syrupdicke, gelbliche Flüssigkeit, in der sich allmälig Krystallrinden bilden. Aufser der Trigénsäure enthält sie Cyamelid, Aldehydammoniak und vielleicht noch andere Nebenproducte.

Man löst sie in mäfsig starker Salzsäure auf, hält sie so lange im Sieden, als noch Aldehyddampf weggeht und filtrirt sie heifs. Beim Erkalten krystallisirt die meiste Trigénsäure in kleinen Prismen heraus; jedoch dauert es stets Tage lang, bis die Abscheidung vollendet ist. Durch Concentriren der Mutterlauge erhält man noch mehr. Gewöhnlich ist sie etwas gelblich; durch Auflösen in siedendem Wasser und Behandeln mit wenig Thierkohle, ist sie leicht vollkommen farblos zu erhalten.

Die Trigénsäure krystallisirt in kleinen, meist sternförmig vereinigten Prismen. Sie reagirt und schmeckt schwach sauer und ist in Wasser schwerlöslich, in Alkohol kaum löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie, zersetzt und verkohlt sich aber dabei, indem sie einen Dampf entwickelt, der stark nach *Chinolin* riecht und alkalisch reagirt. Dieses Verhalten ist sehr charakteristisch und als neue Bildungsweise des Chinolins von besonderer Merkwürdigkeit. Wir haben uns überzeugt, dafs es wirklich Chinolin (Leukol) ist, was hier gebildet wird, so sehr klein auch die Menge von Säure war, die wir zu dem Versuche anwenden konnten. Sie wurde aus einer kleinen Retorte destillirt, wobei anfangs ein zu einer weichen, gelblichen Masse erstarrendes Destillat erhalten wurde, welches in hohem Grade nach Chinolin roch, scharf schmeckte und alkalisch reagirte. Zuletzt kam Dampf von Cyansäure. Das erste Destillat wurde mit verdünnter Kalilauge umdestillirt, wobei sogleich mit dem Wasser Chinolin in farblosen, ölähnlichen Tropfen überzugehen anfing. Bei Zusatz von einem Tropfen Salzsäure lösten sie sich sogleich auf und der starke Geruch verschwand gänzlich. Mit Platinchlorid gab diese Lösung ein krystallinisches Doppelsalz, welches mit kaustischem Kali sogleich wieder den Geruch des Chinolins ent-

wickelte. — Die Kalilösung, von der das Chinolin abdestillirt war, setzte nach dem Sättigen mit Salzsäure eine Menge kleiner Krystalle ab, die Cyanursäure waren. Wahrscheinlich entsteht diese in einer gewissen Periode der Zersetzung aus Cyansäure und Ammoniak, d. h. aus Harnstoff, der möglicherweise ebenfalls in den Destillationsproducten enthalten seyn könnte, gleich wie er unter denen der Harnsäure entsteht.

Von den Salzen der Trigénsäure haben wir bis jetzt nur das Silbersalz untersucht. Eine Lösung der Säure wird nicht durch neutrales, salpetersaures Silberoxyd gefällt. Mischt man aber dann allmälig verdünntes Ammoniak hinzu, so scheidet sich trigénsaures Silber als ein weifser, pulveriger Niederschlag ab. Es enthält kein Ammoniak; am Lichte wird es violett. Unter dem Mikroscope erkennt man, dafs es aus durchsichtigen, kugelförmigen Krystallaggregaten besteht. In heifsem Wasser ist es löslich und setzt sich beim Erkalten wieder eben so pulverförmig ab. Zwischen 120 und 130° verliert es Wasser und wird rein hellbraun. Etwas über 160° schmilzt es, indem es augenblicklich schwarz wird und einen dicken Dampf ausstöfst, der stark nach Chinolin riecht.

0,717 Grm. Silbersalz, bei 160° getrocknet, gaben 0,327 Silber = 48,984 Silberoxyd.

0,1085 Grm. gaben 0,049 Silber = 48,47 Oxyd.

0,306 Grm. Trigénsäure gaben 1,576 Platinsalmiak = 32,24 pC. Stickstoff.

Bei zwei qualitativen Stickstoffbestimmungen wurden Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältnifs von 8 : 3 gefunden.

I. 0,2826 Grm. Säure gaben 0,3911 Ċ und 0,148 Ḣ.
II. 0,2612 „ „ „ 0,3664 „ „ 0,1398 „
III. 0,3072 „ „ „ 0,4327 „ „ 0,168 „

Diese Data geben für die krystallisirte Säure folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.
C	37,78	38,26	38,42
N	32,24	„	„
H	5,81	5,94	6,07
O	24,17	„	„

Berechnet nach $\dot{H} + C^8 N^3 H^6 O^3$:

8 Aeq.	Kohlenstoff	37,24
3 „	Stickstoff	32,54
6 „	Wasserstoff	5,41
4 „	Sauerstoff	24,81.

Das im Silbersalz durch 1 Aeq. Silberoxyd vertretene Wasseratom abgezogen, giebt 1501,02 Atomgewicht und setzt im Silbersalz 49,12 pC. Silberoxyd voraus.

Eine ganz ähnliche Wirkung, wie auf Alkohol und Aldehyd, scheint die Cyansäure auf Aceton auszuüben. Den Vorgang hierbei werden wir noch näher studiren.

Untersuchung der Kaffebohnen;

von Dr. *F. Rochleder.*

In dem ersten Theil dieser Untersuchung*) wurde angegeben, dafs in den rohen Kaffebohnen eine Substanz enthalten sey, die durch Wasser aus derselben ausgezogen werden kann, und durch Bleizucker mit gelber, durch Bleiessig mit grauer, bald grün werdender Farbe gefällt wird.

Die Kaffebohnen enthalten eine bedeutende Menge Fett, welches die übrigen Stoffe der Art vor dem Angriffe des Wassers schützt, dafs diese erst nach Entfernung des Fettes durch irgend ein Lösungsmittel vollständig ausgezogen werden können.

*) Diese Annal. Bd. L S. 224.

Um die Kaffebohnen zu diesem Zwecke in ein grobkörniges Pulver zerstofsen zu können, müssen sie vorerst getrocknet werden, was dieselben so spröde macht, dafs das Zerkleinern ohne Schwierigkeit vor sich geht. Es ist gut, das Trocknen bei einer Temperatur von etwa 60° C. vorzunehmen.

Aus den gepulverten Bohnen zieht Aether Fett und Caffeïn aus nebst einer kleinen Menge der Salze einer Säure, die den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht. Die mit Aether erschöpften Kaffebohnen geben an Wasser viel Legumin und etwas Zucker ab *), nebst einer nicht unbedeutenden Menge der obenerwähnten Säure, in Verbindung mit Basen.

Es gelingt nur schwierig, aus dem wässerigen Dococte der Kaffebohnen diese Säure oder ihre Salze in reinem Zustande abzuscheiden, es bleibt denselben stets eine kleine Menge von Kalk, Phosphorsäure etc. beigemengt. Diese Beimengungen üben Einflufs auf das Resultat der Analysen aus.

Ich will im Folgenden die Versuche beschreiben, die angestellt wurden, um die Zusammensetzung dieser Säure zu ermitteln.

Die getrockneten und zerstofsenen Kaffebohnen wurden mit 40procentigen Alkohol ausgekocht und die Flüssigkeit durchgeseiht. Durch Vermischen mit einem doppelten Volum Wasser wird eine Menge von weifsen Flocken abgeschieden, die nach dem Trocknen und Schmelzen ein bräunliches, butterartiges Fett darstellen. Die von der gröfsten Menge Fett auf diese Art befreite Flüssigkeit wurde zum Kochen erhitzt und mit Bleizuckerlösung versetzt.

Nach dem Zusatz des Bleisalzes, der eine Fällung von voluminösen Flocken hervorbringt, läfst man die Flüssigkeit noch einige Augenblicke kochen, wodurch der Niederschlag sich etwas

*) Nebst einer Spur von Albumin.

zusammenzieht und leicht zu filtriren ist. Wird die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, so ist der Niederschlag gelatinös und läfst sich schwierig abfiltriren und auswaschen. Dieser Niederschlag wird mit weingeistigem Wasser ausgewaschen und mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die schwachgelbliche Flüssigkeit wird vom Schwefelblei durch's Filter getrennt und im Wasserbade zur Trockene verdampft. Man erhält dadurch eine gummiartige Masse, die nur schwierig die letzten Antheile Wasser verliert. Erst nach dreitägigem Trocknen bei 100° C. gelang es, sie vollkommen von Wasser zu befreien. Diese Säure hat einen schwach säuerlichen, zugleich etwas zusammenziehenden Geschmack, löst sich leicht in Wasser und wird selbst aus einer syrupdicken Lösung durch Alkohol nicht gefällt. Sie ist im trocknen Zustande spröde und zerreiblich zu einem gelblichweifsen Pulver. Sie ist löslich in Schwefelsäure, beim Erwärmen wird die Farbe blutroth und durch Zusatz von Wasser werden kleine Flocken gefällt, zugleich entfärbt sich die Flüssigkeit. In concentrirter Kalilauge löst sich die Säure mit rothgelber Farbe, die beim Erhitzen blafsgelb wird. In Ammoniak löst sie sich ebenfalls, die gelbe Farbe wird unter Sauerstoffabsorption grün, was von einer Spur Kalk herrühren mag, die in der Säure enthalten ist. Die Verbindungen der Säure mit Kalk und Baryt sind gelb, werden aber schnell grün an der Luft, wenn die Säure nicht im Ueberschusse vorhanden ist. Beim Erhitzen auf einem Platinblech wird die Säure zersetzt, sie hinterläfst viel Kohle und giebt einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch, zugleich mit dem nach Essigsäure von sich. Sie verbrennt mit glänzender Flamme. Wird die Säure in einem Glasrohr erhitzt, so bleibt ebenfalls viel Kohle, zugleich entsteht ein starker Geruch nach gebranntem Kaffe. Mit Eisenoxydul- und Bleioxydsalzen giebt sie, wenn die Auflösungen verdünnt sind, keine Niederschläge. Mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht in einer mäfsig concentrirten

Lösung ein Niederschlag, der bald unter Reduction des Silberoxyds sich schwärzt. Beim Erhitzen wird das Silber als metallischer Spiegel an den Wänden des Gefäfses abgesetzt.

Die auf die oben angeführte Art dargestellte Säure, bei 100° C. getrocknet, gab folgende Zusammensetzung *) :

I. 0,452 Grm. gaben, im Platintiegel verbrannt, 0,0016 Grm. Rückstand.

II. 0,4257 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,880 CO_2 und 0,2102 aq.

III. 0,4726 Grm. gaben 0,9750 CO_2 und 0,2364 aq.

Diefs entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung, nach Abzug der Asche :

		berechnet	gefunden	
			II.	III.
16 Aeq.	Kohlenstoff	1200,0	56,81	56,58	56,47
9 „	Wasserstoff	112,5	5,32	5,50	5,58
8 „	Sauerstoff	800,0	37,87	37,92	37,95
		2112,5	100,00	100,00	100,00.

Um das Atomgewicht der Säure zu bestimmen, wurde die Darstellung verschiedener Salze versucht. Es ist schwierig sich Salze darzustellen, die nicht an der Luft verändert werden. Das Kalk-, Baryt-, Kali-, Natron- und Ammoniaksalz färben sich unter Sauerstoffabsorption dunkler; das Kalk- und Barytsalz wird während des Auswaschens grün, wenn nicht ein Ueberschufs von freier Säure vorhanden ist; in diesem Falle sind die Salze löslich, und wenn sie abgedampft werden erhält man Salze, die eine unbestimmte Menge freie Säure enthalten; durch Zusatz von Alkohol aber erhält man Salze, die sich an der Luft ebenfalls verändern, während in der Auflösung ein Theil mit der überschüssigen Säure gelöst bleibt.

*) Es ist sehr schwierig, den Kohlenstoff vollständig zu verbrennen.

Um ein Barytsalz von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, wurde eine ziemlich concentrirte Lösung der Säure in zwei Theile getheilt, der eine Theil mit Barytwasser gesättigt und dann mit dem zweiten Theile vermischt. Diese Flüssigkeit wurde im Wasserbade verdunstet und zuletzt etwas Alkohol in kleinen Portionen zugesetzt. Wenn die Flüssigkeit so weit verdampft war, dafs ein Tropfen davon auf einer kalten Glasplatte milchweifs wurde und harzartige Flocken ausschied, wurde die Flüssigkeit durch Linnen in ein erwärmtes Glas geseiht, wodurch einige Flocken weggeschafft wurden und erkalten gelassen. Die Flüssigkeit erstarrt zu einer farblosen, durchsichtigen Gallerte, die zwischen Linnen und Löschpapier gepreſst, bei 100° C. getrocknet und gepulvert, eine schwach graugelbe, erdige Masse darstellt.

0,1960 Grm. gaben 0,0252 CO_2 BaO.

0,3288 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,5580 CO_2 und 0,4353 aq.

Diefs entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
32	Aeq.	Kohlenstoff	2400,0	46,32	46,29
18	»	Wasserstoff	225,0	4,34	4,57
16	»	Sauerstoff	1600,0	30,88	30,69
1	»	Baryt	956,9	18,46	18,45
			5181,9	100,00	100,00

Wird zu einer wässerigen Lösung der Säure Barytwasser im Ueberschusse gesetzt, so entsteht ein Niederschlag, der bei geringem Ueberschufs blafsgelb, bei grofsem Ueberschufs pomeranzengelb erscheint, aber auf dem Filter grün und braun wird.

Es gelang nicht, ein Kupfersalz von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Die Salze, die in sauren Auflösungen entstehen, sind grau, schmelzen, so lange sie nicht vollkommen trocken sind, zu grünen, harzähnlichen Massen bei 100° C. und lösen sich in Wasser, bei Zusatz von etwas Ammoniak, mit

grüner Farbe, die bei Zusatz von mehr Ammoniak blau wird. Die basischen Salze sind mehr grün gefärbt.

Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul giebt in der Säure keinen Niederschlag, wenn aber etwas Ammoniak hinzugesetzt wird, entsteht eine beinahe schwarze Fällung, die in Essigsäure sich mit bouteillengrüner Farbe löst. Bei der Verbrennung ergaben das Kupferoxyd- und Eisenoxydsalz, bei verschiedener Darstellung, immer dasselbe Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff, wie die freie Säure, die Menge des Metalloxydes wechselte jedoch immer und liefs die Aufstellung keiner einfachen Formel zu.

Ich komme nun zur Ausmittelung der Zusammensetzung einiger Bleisalze, die weniger der Zersetzung durch Anziehung von Sauerstoff unterliegen, aber schwer von einer und derselben Zusammensetzung zweimal hintereinander erhalten werden können.

Werden gepulverte Kaffebohnen mit Alkohol ausgekocht und das Decoct mit Wasser vermischt und filtrirt, um das Fett abzuscheiden, das Filtrat in einem Gefäfs zum Sieden erhitzt und mit Bleizuckerlösung vermischt, so entsteht ein gelber Niederschlag, der mit Weingeist ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet folgende Resultate gab:

0,5165 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,4789 CO_2 und 0,1067 aq.

0,5688 Grm. Substanz gaben 0,3339 Grm. Bleioxyd.

Diefs giebt in 100 Theilen:

			berechnet	gefunden
32	Aeq.	Kohlenstoff	2400,0	25,35	25,28
15	„	Wasserstoff	187,5	1,98	2,29
13	„	Sauerstoff	1300,0	13,74	13,73
4	„	Bleioxyd	5580,0	58,93	58,70
			9467,5	100,00	100,00.

Erhitzt man in einem Gefäfse eine wässerige Lösung von Bleizucker bis zum Sieden und setzt das von Fett befreite Decoct der Kaffebohnen in kleinen Portionen zu, so entsteht ein schleimiger, voluminöser, blafsgelber Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Weingeist und Trocknen bei 100° C., folgende Zahlen bei der Analyse gab :

0,6337 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,5744 CO_2 und 0,1392 aq.

0,2029 Grm. Substanz gaben 0,1164 Grm. Bleioxyd.

Diefs giebt in 100 Theilen :

		berechnet	gefunden
32 Aeq. Kohlenstoff	2400,0	24,76	24,73
17 » Wasserstoff	212,5	2,19	2,41
15 » Sauerstoff	1500,0	15,48	15,49
4 » Bleioxyd	5580,0	57,57	57,37
	9692,5	100,00	100,00.

Durch eine Lösung von Bleizucker entsteht in einer concentrirten wässerigen Lösung der Säure ein Niederschlag, der anfangs weifs ist, bei Zusatz von mehr essigsaurem Bleioxyd sich gelb färbt. Der weifse Niederschlag schmilzt bei 100° C. anfangs zu einem grünen Oel, erhärtet dann und stellt eine grüne, spröde, harzartige Masse dar und enthält 7 Aeq. der Säure auf 4 Atome Bleioxyd. Vom lichtgelben Niederschlage gaben :

0,455 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7082 CO_2 und 0,1704 aq.

Diefs entspricht in 100 Theilen 42,44 Kohlenstoff und 4,16 Wasserstoff. Die Formel : $C_{32}\ H_{18}\ O_{18}\ PbO$ verlangt 42,70 Kohlenstoff und 4,0 Wasserstoff.

Durch Vermischen einer concentrirten Lösung der Säure mit essigsaurem Bleioxyd erhielt ich einmal ein Salz, welches

ich kein zweites Mal mehr von derselben Zusammensetzung erhalten konnte.

0,5875 Grm. gaben 0,7612 CO_2 und
0,1595 » gaben 0,0642 PbO.

Diefs giebt in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
16	Aeq.	Kohlenstoff	1200,0	35,35	35,34
8	»	Wasserstoff	100,0	2,95	»
7	»	Sauerstoff	700,0	20,61	»
1	»	Bleioxyd *)	1395,0	41,09	40,25
			3395,0	100,00.	

Aufser diesen Bleisalzen wurde eines mit 3 Atomen Bleioxyd zufällig erhalten, welches bei 100° getrocknet zur Analyse verwendet wurde.

0,4792 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5252 CO_2 und 0,1049 aq.

0,7448 Grm. gaben 0,3839 PbO.

Diefs entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
32	Aeq.	Kohlenstoff	2400,0	29,73	29,88
15	»	Wasserstoff	187,5	2,32	2,43
13	»	Sauerstoff	1300,0	16,12	16,15
3	»	Bleioxyd	4185,0	51,83	51,54
			8072,5	100,00	100,00.

Werden Kaffebohnen im gepulverten Zustande mit Aether ausgezogen, wodurch Fett und Kaffeïn entfernt werden, und mit Wasser ausgekocht, so bekommt man eine viel Legumin und

*) Bei der Bestimmung des Bleioxydes, welche hier, wie bei den übrigen Bleisalzen, durch Verbrennen des Bleisalzes und Behandlung des Rückstandes mit salpetersaurem Ammoniak vorgenommen wurde, hatte durch eine kleine Detonation ein Verlust stattgehabt. Aus Mangel an Substanz war keine Wiederholung des Versuches möglich.

wenig Zucker haltende Flüssigkeit, die mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag giebt, der mit Wasser ausgewaschen, und mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine gelbliche Lösung giebt, die im Wasserbade zur Syrupsdicke verdampft und mit Alkohol gemischt sich in zwei Theile trennt, einen in Alkohol löslichen und einen in Alkohol unlöslichen. Der in Alkohol lösliche verhält sich wie eine Lösung von etwas Kalk haltender Säure des Kaffe's. Mit Wasser vermischt und mit essigsaurem Bleioxyd versetzt entsteht ein gelber Niederschlag, der wechselnde Mengen von Bleioxyd enthält.

Bei der Analyse zeigten zwei von diesen Niederschlägen folgende Zusammensetzung:

0,8200 Grm. gaben 0,4897 PbO.

I. 0,7657 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,6628 CO_2 und 0,1516 aq.

II. 0,6316 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,5460 CO_2 und 0,1227 aq.

III. 0,9780 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,8514 CO_2 und 0,1791 aq.

IV. 0,4693 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,4049 CO_2 und 0,1019 aq.

Diefs giebt in 100 Theilen:

			berechnet	gefunden			
				I.	II.	III.	IV.*)
112 Aeq.	Kohlenstoff	8400,0	23,97	23,59	23,57	23,74	23,52
57 „	Wasserstoff	712,5	2,03	2,19	2,16	2,03	2,41
50 „	Sauerstoff	5000,0	14,28	14,50	14,55	14,51	»
15 „	Bleioxyd	20925,0	59,72	59,72	59,72	»	»
		35037,5	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*) Die Substanz war im Vacuo getrocknet, die andern waren bei 100° C. getrocknet.

Es sind also diese Niederschlage Gemenge verschiedener Bleisalze, die in diesen zwei Fällen zufällig dieselbe Zusammensetzung zeigte. Es gelang nicht, auf diesem Wege ein Bleisalz von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten.

Die verschiedenen Salze und das Hydrat der Säure lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken :

$$C_{16}\ H_9\ O_8 = C_{16}\ H_7\ O_6 + 2\ HO$$

$$C_{16}\ H_8\ O_7, PbO = C_{16}\ H_7\ O_6 \left\{ \begin{matrix} HO \\ PbO \end{matrix} \right.$$

$$C_{32}\ H_{15}\ O_{13}\ 3PbO = C_{16}\ H_7\ O_6 \left\{ \begin{matrix} PbO \\ PbO \end{matrix} \right. + C_{16}\ H_7\ O_6 \left\{ \begin{matrix} PbO \\ HO \end{matrix} \right.$$

$$C_{32}\ H_{15}\ O_{13}\ 4PbO = C_{16}\ H_7\ O_6 \left\{ \begin{matrix} PbO \\ PbO \end{matrix} \right. + C_{16}\ H_7\ O_6 \left\{ \begin{matrix} PbO \\ PbO \end{matrix} \right. + 1\ aq.$$

$$C_{32}\ H_{17}\ O_{15}\ 4PbO = C_{16}\ H_7\ O_6 \left\{ \begin{matrix} PbO \\ PbO \end{matrix} \right. + C_{16}\ H_7\ O_6 \left\{ \begin{matrix} PbO \\ PbO \end{matrix} \right. + 3\ aq.$$

$$C_{32}\ H_{18}\ O_{16}\ BaO = C_{16}\ H_7\ O_6 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right. + C_{16}\ H_7\ O_6 \left\{ \begin{matrix} BaO \\ HO \end{matrix} \right. + 1\ aq.$$

Da die Bleisalze nicht bei einer Temperatur über 100° C. erhalten werden können, ohne bedeutend in ihrem Aussehen verändert zu werden, so ist es unmöglich gewesen, zu versuchen das Wasser hinwegzutreiben, was nicht die Rolle einer Basis spielt.

Der in Weingeist unauflösliche Theil, der bei der Behandlung des wässerigen Extractes mit Alkohol zurückbleibt, enthält nur wenig organische Substanz, so dafs diese kaum in hinreichender Menge zur Untersuchung zu bekommen ist. Diese unlösliche Masse löst sich in Wasser wieder auf und wird braun, wenn sie in Wasser gelöst an der Luft einige Stunden stehen bleibt. Die Analysen, die mit dem Bleiniederschlage angestellt wurden, den man erhält, wenn man die wässerige Lösung, ehe sie noch braun geworden ist, mit essigsaurem Bleioxyd fällt, gaben Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnifs, wie die im Vorhergehenden beschriebenen Salze, aber eine gröfsere, jedesmal wechselnde Menge von Sauerstoff.

Die Zusammensetzung der in den Kaffebohnen enthaltenen Stoffe zeigt einen Zusammenhang an, der zwischen ihnen zu bestehen scheint. Sie gehören gleichsam zwei Reihen an, in die eine gehört die Holzfaser, Zucker, Glycerin und Oelsäure, in die zweite das Legumin, das Kaffeïn, die eigenthümliche Säure und Palmitinsäure, wie beiliegende Formeln zeigen.

I.

Holzfaser $= C_{12} H_{10} O_{10}$

Zucker $= C_{12} H_{11} O_{11}$

Glycerin $= C_4 H_8 O_6$

Oelsäure $= C_{36} H_{68} O_4$.

II.

Legumin (Proteïn) $= C_{48} H_{38} N_6 O_{14} = 3 . (C_{16} H_{12} N_2) + O_{14}$

Kaffeïnsäure . $= C_{16} H_7 O_6 = C_{16} H_5 O_4 + 2 HO$

Kaffeïn . . . $= C_{16} H_{10} N_4 O_4 = C_{16} \left|\begin{matrix} H_2 \\ N_4 \end{matrix}\right. H_8 \left| O_4 \right.$ *)

Palmitinsäure . $= C_{32} H_{32} O_4 = 2 . (C_{16} H_{16}) + O_4$.

Wie auch die Atome in diesen Stoffen gruppirt seyn mögen, welches immer ihre Constitution seyn mag, so zeigt das vorstehende Schema dennoch, dafs irgend ein Zusammenhang zwischen ihnen statt findet und es wird ohne Zweifel gelingen, in der Pflanzenwelt gewisse Gesetze über die Bildung der in ihnen enthaltenen Stoffe aufzufinden, wenn genaue Analysen von Pflanzen vorliegen werden, in denen keine Stoffe unter dem Namen Gummi, Harz, Extractivstoff und Balsam bei Seite geschoben werden, weil sie nicht krystallisiren und unbequem zu untersuchen sind.

---

*) Schreibt man die Formel des Indigo $= C_{16} \left|\begin{matrix} H_2 \\ N_1 \end{matrix}\right. H_5 \left| O_2 \right.$ so unterscheidet er sich blofs durch 2 Aequivalente Wasser von dem Kaffeïn, seiner Entstehung nach. Kaffeïn $= C_{16} H_6 O_4$; Indigo $C_{16} H_4 O_2 = C_{16} H_6 O_4 - H_2 O_2$.

Ueber die krystallisirte Galle;
von *Fr. Verdeil.*

Es giebt wohl kein Product des thierischen Organismus, welches so sehr die physiologische Chemie beschäftigt hat, als grade das Gallensecret. Die Meinungen der Chemiker über die chemische Zusammensetzung und Constitution desselben, so wie die Ansichten der Physiologen über seine Function im thierischen Organismus, waren von jeher sehr getheilt. Einige glauben, dafs die Galle ein Gemenge der verschiedenartigsten Substanzen, während andere mit Liebig der Ansicht sind, dafs die Galle, wenigstens in der Hauptmasse, nur ein Körper, eine Verbindung einer organischen Säure mit Natron, gallensaures Natron ist, die übrigen Bestandtheile dagegen secundäre Zersetzungsproducte sind. Vor einiger Zeit gab Hr. Plattner*) an, dafs er die Galle im krystallisirten Zustande bekommen habe. Da nun die Kenntnifs von der Zusammensetzung dieses Salzes für die Frage von der Function der Galle als animalisches Secret von der gröfsten Wichtigkeit seyn mufste und Hr. Plattner blofs einige Eigenschaften desselben angegeben, so habe ich mich unter Leitung des Hrn. Prof. v. Liebig mit der genaueren Untersuchung desselben beschäftigt. Ich war so glücklich, diese krystallisirte Galle nach einer einfachen und sicheren Methode zu bekommen, indem ich auf folgende Weise verfuhr.

Ich dampfte den Inhalt einer frischen Ochsengallenblase in einem Wasserbade zur Trockne ab und behandelte den Rückstand mit ungefähr 20 Theilen absoluten Alkohols; hierbei bleibt der Schleim, welcher der Galle in grofser Quantität beigemischt ist, unlöslich zurück, während sich das gallensaure Natron mit

*) Diese Annal. Bd. LI S. 105.

Leichtigkeit in dem absoluten Alkohol löst. Die alkoholische Lösung wird von dem Schleim abfiltrirt und zur Reinigung vom Farbstoff einige Zeit mit Thierkohle behandelt, wodurch die ursprünglich grüne Lösung vollkommen farblos wird. Zu dieser gereinigten alkoholischen Lösung setzte ich nun so lange vorsichtig Aether zu, bis dieselbe anfing, milchig trübe zu werden und überliefs das Gefäfs bei diesem Punkt sorgfältig verschlossen der Ruhe. Schon nach einiger Zeit begann die Krystallisation. Das gallensaure Natron setzte sich in feinen Spiefschen, die sich zu concentrischen Gruppen vereinigten, an den Wänden des Gefäfses ab. Nach 24 Stunden, nach welcher Zeit sich nur noch Unbedeutendes absetzt, giefst man die Mutterlauge von den Krystallen ab, sammelt dieselben auf einem Filter, wascht sorgfältig mit alkoholfreiem Aether und trocknet über Schwefelsäure. Es ist zur Gewinnung von Krystallen von grofser Wichtigkeit, die Lösung des gallensauren Natrons in absolutem Alkohol von der oben angegebenen Concentration zu nehmen. Nimmt man die Lösung concentrirter, so wird dieselbe bedeutend schneller, durch Zusatz von Aether, trübe, aber ohne dafs die Krystallisation Statt findet; setzt man mehr Aether zu, so schlägt sich die Galle in amorphem Zustande als eine schmierige Masse nieder.

Die auf vorhin beschriebene Weise erhaltenen Krystalle sind noch nicht ganz rein, sondern in bedeutender Menge mit Kochsalz verunreinigt. Bei der Behandlung der getrockneten Galle mit absolutem Alkohol, geht stets eine nicht unbedeutende Quantität von Kochsalz mit die in Lösung über, welche dann durch Zusatz von Aether vollständig ausgefällt wird und sich in kleinen Kryställchen neben den Gallenkrystallen absetzt. Die Beseitigung dieser Verunreinigung ist nun ziemlich schwierig. Das Kochsalz ist selbst in absolutem Alkohol neben Galle bei gewöhnlicher Temperatur nicht ganz unauflöslich; dagegen löst sich keine Spur bei einer, durch eine Kältemischung hervorgebrachten nie-

deren Temperatur. Diese Eigenschaft machte es mir denn auch möglich, meine Substanz hinlänglich rein von Kohlensalz zu erhalten. Die alkoholische Lösung, die ich auf diese Weise bei der Reinigung erhielt, wurde geradezu im Wasserbade eingedampft, getrocknet und zur Analyse verwendet. Die bei 100° getrocknete Substanz läfst sich mit Leichtigkeit pulverisiren, gleicht in allen Eigenschaften der auf gewöhnliche Weise von Fett und Schleim befreiten Galle.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,409 Grm. gallensaures Natron gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,8975 Grm. Kohlensäure und 0,322 Grm. Wasser.

II. 0,326 Grm. derselben Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,712 Grm. Kohlensäure und 0,261 Grm. Wasser.

III. 0,246 Grm. derselben Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,5419 Grm. Kohlensäure und 0,203 Grm. Wasser.

IV. 0,3171 Grm. gallensaures Natron gaben, durch die Verbrennung mit Natronkalk, nach der Methode von Varrentrapp und Will, 0,1922 Platinsalmiak.

V. 0,1956 Grm. derselben Substanz gaben, mit Natronkalk verbrannt, 0,1347 Platinsalmiak.

IV. 0,425 Grm. Substanz gaben, nach der Verbrennung mit Kali und Salpeter, 0,1005 schwefelsauren Baryt.

VII. 0,357 Grm. derselben Substanz gaben, nach der Verbrennung mit Kali und Salpeter, 0,1005 Grm. schwefelsauren Baryt.

VIII. Die Quantität des Natrons habe ich sowohl durch einfaches Einäschern, als auch durch Glühen mit Schwefelsäure bestimmt.

0,3215 Grm. gallensaures Natron eingeäschert, gaben 0,039 kohlensaures Natron.

fläche ölartige Tropfen ab, die immer mehr Consistenz annahmen und sich nach längerem Kochen endlich in eine harzartige Substanz (Choloïdinsäure) verwandelten, die auf der Flüssigkeit schwamm. Nach einige Stunden langem Kochen filtrirte ich die gebildete Choloïdinsäure ab und dampfte das Filtrat ein. Der Rückstand wurde von Neuem in Alkohol gelöst und dann wieder theilweise eingedampft, wobei das Kochsalz gröfstentheils herauskrystallisirte. Die Flüssigkeit noch weiter eingedampft, giebt bei dem Erkalten und nach neuem Zusatz von Alkohol Krystalle von Taurin.

Ueber die Producte, welche bei der trocknen Destillation des zimmtsauren Kupferoxyds gebildet werden;

von *C. W. Hempel.*

Auf Veranlassung des Herrn Prof. v. Liebig unterwarf ich das zimmtsaure Kupferoxyd der trocknen Destillation. Es möchte nicht überflüssig seyn, vorher die von mir befolgte Darstellungsweise der Zimmtsäure aus dem flüssigen Storax näher auseinander zu setzen, da man bei dieser eine weit gröfsere Ausbeute, als nach der bisherigen Methode erhält.

Gewöhnlich pflegt man den Storax mit kohlensaurem Natron oder Kali auszukochen; ich habe aber gefunden, dafs er bei dieser Behandlung wenig erschöpft wird und dafs, selbst nach fünfmaligem Kochen mit kohlensaurem Alkali, der Storax alsdann bei Behandlung mit kochender Kalilauge noch eine grofse Menge Zimmtsäure lieferte.

Ich kochte ihn daher sogleich mit einem Ueberschufs von gewöhnlicher Kalilauge etwa eine Stunde lang, verdünnte das Ganze mit Wasser, liefs es erkalten und gofs dann die Flüssigkeit ab. Diefs Verfahren wurde noch einmal wiederholt. Die erhaltene Lösung von zimmtsaurem Kali und Harz wurde mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag gesammelt und alsdann in einem kupfernen Kessel mit Wasser ausgekocht. Die heifse Flüssigkeit wurde von dem zurückbleibenden Harze durch ein leinenes Tuch getrennt und lieferte jetzt beim Erkalten die noch unreine Zimmtsäure. Diese wurde nochmals in verdünnter Kalilauge gelöst und dieser Lösung so lange Salzsäure zugesetzt, bis sämmtlicher, dadurch entstandene Niederschlag eine stark hellbraune Farbe angenommen hatte. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit wurde jetzt vollständig gefällt, das Präcipitat nochmals in Wasser gelöst und krystallisiren gelassen, wo nach dem Auswaschen ganz reine Zimmtsäure erhalten wurde. Nach dieser Methode bekam ich aus jedem Pfunde Storax zwei Unzen Zimmtsäure.

Zur Darstellung des zimmtsauren Kupferoxyds fällte ich obige, von dem hellbraunen Niederschlage getrennte, Lösung des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Der erhaltene bläulichweifse Niederschlag wurde ausgewaschen, bei 100° getrocknet und der Destillation unterworfen. Die Zersetzung begann bei ungefähr 150° unter Entwicklung von Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd, und es gieng eine klare Flüssigkeit über; bei ungefähr 180° setzten sich im Halse der Retorte einige Krystalle ab, deren Quantität bei noch höherer Temperatur rasch zunahm, jedoch auch theilweise von dem mit übergehenden Oele wieder aufgelöst wurden. Bei ungefähr 250° wurde die ganze Masse in der Retorte flüssig. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis der Rückstand wieder trocken geworden war.

Das krystallinische Product wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt (wobei eine sehr geringe Menge

eines neutralen Körpers zurückblieb, auf den ich noch später zurückkommen werde), die Lösung mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in kochendem Wasser gelöst und krystallisiren gelassen. Die erhaltenen Krystalle wurden nochmals in Wasser umkrystallisirt und dann bei 100° getrocknet:

0,211 Grm. Substanz gaben 0,564 Grm. Kohlensäure und 0,1075 Grm. Wasser.

Diefs macht in 100 Theilen:

Kohlenstoff	72,86
Wasserstoff	5,65
Sauerstoff	21,49.

Diefs ist aber die Zusammensetzung der Zimmtsäure nach der Formel: $C_{18} H_7 O_3 + aq.$, welche verlangt:

Kohlenstoff	72,96
Wasserstoff	5,40
Sauerstoff	21,64.

Die Atomgewichtsbestimmung wurde mit dem Silbersalze gemacht. 0,766 Grm. Substanz gaben 0,316 Grm. Silber, wonach sich das Atomgewicht der wasserfreien Säure zu 1822 berechnet. Die Formel ergiebt 1737,5.

Die übergegangene Flüssigkeit wurde zur Entfernung der darin befindlichen Zimmtsäure mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen und rectificirt. Es blieb hierbei in der Retorte ein Rückstand, welcher beim Erkalten gänzlich erhärtete; mit Aether und Alkohol behandelt, löster sich nicht, sondern ich erhielt beim Verdampfen nur eine geringe Menge von Krystallen des schon oben erwähnten neutralen Körpers. Es lag daher der Gedanke nahe, dafs das Festgewordene grofsentheils Metastyrol und das Rectificat Styrol sey. Zur Bewahrheitung dessen machte ich folgende Versuche: ich brachte überschüssiges Brom mit Letzterem in Berührung und es erstarrte die ganze Masse nach einiger Zeit zu Krystallen von den Eigenschaften des Bromstyrols;

ich schlofs die Flüssigkeit in kleine Glaskügelchen ein und erhielt diese eine halbe Stunde lang bei einer Temperatur von 200°, wodurch der Inhalt der Kügelchen gänzlich fest wurde.

Da ich kein Material zur Analyse mehr hatte, so stellte ich mir eine gröfsere Quantität dar, wobei ich den obigen Weg nur insofern verliefs, als ich bei der Rectification Wasser mit in die Retorte gab, womit das Oel leicht übergieng. Nachdem dieses sämmtlich überdestillirt war, blieb bei dem Wasser noch eine etwas feste, ein wenig braungefärbte Masse auf dem Boden der Retorte zurück.

Das übergegangene Oel wurde von dem Wasser abgegossen und einige Zeit über geschmolzenem Chlorcalcium stehen gelassen. Es war gänzlich farblos und wurde, einer Temperatur von 100° ausgesetzt, in weniger als einer Stunde fest.

Um dieses Festgewordene in einen für die Analyse geeigneten Zustand zu bringen, behandelte ich es, wie Hofmann und Blyth *) für das Metastyrol angegeben haben.

0,167 Grm. Substanz gaben 0,120 Grm. Wasser und 0,564 Grm. Kohlensäure.

Diefs macht in 100 :

		berechnet		gefunden
2 Aeq.	Kohlenstoff	150	92,30	92,10
1 „	Wasserstoff	12,5	7,70	7,98
		162,5	100,00	100,08.

Um mich von der Reinheit des Styrols zu überzeugen, unterwarf ich auch diefs der Analyse.

0,236 Grm. Substanz gaben 0,171 Grm. Wasser und 0,788 Grm. Kohlensäure, entsprechend :

Kohlenstoff	91,09
Wasserstoff	8,05.

*) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LIII. S. 289.

Hiernach scheint es, als ab noch etwas Wasser dabei gewesen wäre.

Von der noch in der Retorte zurückgebliebenen Masse wurde zuerst das Wasser verdampft und dann eine Temperatur von 200° gegeben, wobei sich eine krystallinische Masse im Retortenhalse ablagerte, welche in Alkohol gelöst und umkrystallisirt wurde. Die erhaltenen Krystalle waren farblos, säulenförmig, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in einer Lösung von kaustischem Kali; sie schmolzen schon bei weit unter 100° und erstarrten dann wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse. Aus Mangel an Material habe ich diese Substanz nicht weiter untersuchen können. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs sie Benzoyl seyen; wie dieses, lösen sie sich in Schwefelsäure und besitzen auch einen ähnlichen Geruch.

Zimmtsaures Kupferoxyd liefert also, wie gezeigt worden ist, Styrol (3 Theile Salz geben ungefähr 1 Theil Styrol); aber diese Zersetzung ist keine einfache: das Hydratwasser der Säure fehlt in dem Salze und dann treten hierbei noch andere Körper auf. Wie ist die Entstehungsweise des im Storax, welcher durch einen Schwellungsprocefs gewonnen werden soll, schon fertig gebildeten Styrols? Wird durch die hierbei stattfindende Hitze die Zimmtsäure bestimmt, in Styrol und Kohlensäure zu zerfallen?

Die bejahende Antwort auf letztere Frage kann aus dem Vorhergehenden nicht mit Bestimmtheit, sondern nur vermuthungsweise hervorgehen. Um diese Frage sicher lösen zu machen, mufste die Zimmtsäure für sich als Zersetzungsproduct Styrol liefern.

Ich leitete daher den Dampf von Zimmtsäure durch eine, mit Glasstücken gefüllte und bis zum schwachen Rothglühen erhitzte Röhre von Glas. Ich erhielt eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche mit Wasser der Rectification unterworfen wurde.

Im Rückstande blieb eine schwarzbraune, klebrige Masse zurück, welche ich nicht weiter untersucht habe. Das Rectificat war farblos und wurde, in ein Kügelchen eingeschmolzen und der Siedhitze des Wassers ausgesetzt, mit der gröfsten Leichtigkeit fest. Es war also reines Styrol und der Vorgang bei seiner Bildung im Storax ist also der, dafs ein Theil der durch die Hitze zersetzten freien Zimmtsäure in Kohlensäure und Styrol zerfällt.

Hat man eine stärkere Hitze angewandt, so bekommt man ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen und die Flüssigkeit läfst sich nicht fest machen.

Ich habe auch den zimmtsauren Kalk der Destillation unterworfen, ohne dafs ich jedoch im Destillat Styrol hätte nachweisen können. Ich glaube aber, dafs diefs gelingen wird, wenn man die Temperatur nicht höher steigen läfst, als die ist, bei welcher die Zersetzung beginnt.

Da Hofmann und Blyth*) auch unter den Destillationsproducten des Drachenblutes Styrol gefunden haben, so wird man bei näherer Untersuchung der dazu angewandten Sorten auch darin wohl Zimmtsäure antreffen. In dem Drachenblut, welches ich untersuchte, habe ich nicht eine Spur, weder von Zimmtsäure, noch von Benzoësäure finden können. Es mochte wohl unächtes seyn.

Schliefslich bemerke ich noch, dafs der Name „Styrol" dem in Frage stehenden Körper nicht wohl länger angehören darf, und er den Namen „Cinnamol" mit mehr Recht verdient, als der bis jetzt so genannte, da er schon bei der ersten Einwirkung der Hitze auf die Zimmtsäure entsteht.

---

*) Siehe an dem schon angeführten Orte.

Untersuchungen über die Entwickelung der mineralischen Substanzen in dem Knochensystem des Schweins;

von *Boussingault.*

In den Untersuchungen über die Erzeugung des Fetts in den Thieren, welche ich ausgeführt habe, hatte ich Gelegenheit, hinlänglich genaue Thatsachen über die Entwickelung des Knochensystems zu sammeln, welche ich nun in dieser Abhandlung darlegen will. Ich untersuchte zuerst die Menge und die Natur der Mineralsubstanzen in dem Skelette von Schweinen von einerlei Ursprung in verschiedenem Alter und hierauf, ob die Nahrung mit Erdäpfeln allein hinreicht, um alle zur Knochenbildung nöthigen Elemente zu liefern.

Knochen eines neugebornen Schweins.

Das Schwein wog unmittelbar nach der Geburt	650,00 Grm.	
Sein Skelett an der Luft getrocknet	48,25 „	
Die Asche des Skeletts	20,73 „	
Die Asche gut geglüht und vollkommen weifs, gab bei der Analyse :		
Kalk, mit Phosphorsäure verbunden	46,7	49,3
Kalk, mit Kohlensäure verbunden	2,6	
Magnesia	5,2	
Alkalische Salze	0,4	
Kohlensäure *)	0,1	
Phosphorsäure	45,0	
	100,0.	

*) Diefs ist die gewogene Kohlensäure, ein Theil der Säure war durch das Glühen ausgetrieben.

46,7 Grm. Kalk nehmen 39 Grm. Phosphorsäure auf, um das Salz 3 CaO $P O_5$ zu bilden. Die Magnesia scheint mit Phosphorsäure in der untersuchten Knochenasche verbunden zu seyn und erfordert 6 Grm. Phosphorsäure zur Bildung von 3 MgO $P O_5$. Giebt man dem Kalk, welcher offenbar theilweise mit Kohlensäure verbunden war, die beim Glühen ausgetriebene Kohlensäure, so erhält man für die Zusammensetzung der erdigen Bestandtheile des Skeletts des jungen Schweins:

Phosphorsaurer Kalk . .	84,1
Phosphorsaure Magnesia	11,0
Kohlensaurer Kalk . .	4,5
Alkalische Salze . . .	0,4
	100,0.

Knochen eines acht Monat alten Schweins, dessen Gewicht 60,55 Kilogramm.

Dieses Schwein (Nr. 1) wurde mit der gewöhnlichen Nahrung aufgezogen. Die Knochen, durch Kochen entfettet und getrocknet, wogen 3,87 Kilogr.; nach dem Trocknen an der Luft aber 2,901 Kilogr.

Um das Aschenverhältnifs der verschiedenen Knochen kennen zu lernen, wurden die Haupttheile des Skeletts getrennt gewogen, so die Knochen des Kopfes, der Füfse, der Wirbelsäule, die Rippen etc., darauf wurden diese verschiedenen Theile eingeäschert, wodurch man erhielt:

Knochen des Kopfes	47,4	pC. Asche
Rippen	43,3	„ „
Wirbelsäule	36,6	„ „
Knochen der Beine .	49,8	„ „

Die verschiedenen Theile des Skeletts, an der Luft getrocknet, wogen:

Knochen des Kopfes	653	Grm.,	enthaltend	310	Grm. Asche
Rippen	276	»	»	120	» »
Wirbelsäule . . .	455	»	»	167	» »
Beine etc. . . .	1517	»	»	756	» »
	2901			1353	

Die Aschen mit einander vermischt und nochmals geglüht, gaben :

Kalk, verbunden mit Phosphorsäure	49,94
Kalk, verbunden mit Kohlensäure	2,00
Magnesia	1,70
Alkalische Salze	1,57
Kohlensäure	1,13
Phosphorsäure	42,66
	100,00.

Die Asche verliert, bei der Behandlung mit Essigsäure, keine Magnesia; die Säure löst Kalk und eine Spur von phosphorsaurem Kalk auf.

Ihre Zusammensetzung kann man darstellen durch :

Phosphorsauren Kalk . .	91,3
Phosphorsaure Magnesia.	3,6
Kohlensauren Kalk . .	3,6
Alkalische Salze . . .	1,5
	100,0.

Die Knochen eines 11½ Manat alten Shweins (Nr. 2).

Bei dem Tödten von Nr. 1 wog das Schwein Nr. 2 60 Kilogr. Nach 93 Tagen, während welcher es 544 Kilogr. Kartoffeln verzehrt hatte, war sein Gewicht auf 67,24 Kilogr. gestiegen. Das Skelett durch Kochen entfettet und an der Luft getrocknet, wog 3,407 Kilogr. und enthielt 1,586 Kilogrm. Asche, welche bei der Analyse gab :

Kalk, verbunden mit Phosphorsäure	51,1
Kalk, verbunden mit Kohlensäure *)	1,9
Magnesia	1,8
Alkalische Salze	0,4
Phosphorsäure	44,8
	100,0.

Diese Zusammensetzung kann man darstellen durch :

Phosphorsauren Kalk . .	92,4
Phosphorsaure Magnesia.	3,8
Kohlensauren Kalk. . .	3,4
Alkalische Salze	0,4
	100,0.

Die Resultate dieser Analysen der Knochenasche sind :

Zusammensetzung der Knochenasche von Schweinen.

	Neugeboren.	8 Monate alt.	11½ Monat alt.
Kalk	49,4	51,8	53,0
Magnesia . . .	5,2	1,7	1,8
Phosphorsäure .	45,0	43,7	44,8
Kohlensäure . .	„	1,2	1,0
Alkalische Salze .	0,4	1,6	0,4
	100,0	100,0	100,0.

Suchen wir nun die Zunahme des Gewichts im Skelett, so erhalten wir folgende Resultate :

Bezeichnung der Schweine.	Gewicht derselben.	Skelett an der Luft getrockn.	Gewicht der Asche.	Phosphorsäure.	Kalk.
	Kilgr.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Neugeboren	0,65	48	21	9	10
(Nr. 1) acht Monate alt . .	60,55	2901	1353	591	701
Zunahme in acht Monaten .	59,95	2853	1332	582	691
Zunahme im Tage	„	11,7	5,5	2,4	2,8
(Nr. 2) 11½ Monat alt . .	67,24	3407	1586	711	841
Zunahme in 93 Tagen . .	6,69	544	254	129	150
Tägliche Zunahme	„	6	2,6	1,4	1,6

*) Alle Kohlensäure war beim Glühen ausgetrieben worden.

Man sieht, wie sich auch erwarten liefs, dafs die Entwickelung des Knochensystems, namentlich in den ersten acht Monaten nach der Geburt, sehr schnell war, und dafs alsdann die Assimilation der erdigen Bestandtheile der Knochen sich bedeutend verringerte.

In der ersten Periode enthielt die abwechselnde und reichliche Nahrung weit gröfsere Mengen von Phosphorsäure und Kalk, als der Organismus aufnahm; aber diefs änderte sich in der zweiten Periode, während welcher das Schwein nur Kartoffelnahrung erhielt.

Diese Kartoffeln enthielten 0,01 Asche, in der nach der Analyse enthalten war :

Phosphorsäure	11,3
Kalk	1,8
Magnesia	5,4
Schwefelsäure, Kali, Natron etc.	81,5
	100,0.

Daher enthielten die 544 Kilogr. Kartoffeln, welche in 93 Tagen verzehrt wurden, an Mineralsubstanzen :

	Phosphorsäure	Kalk
	615,0 Grm.	98,0
Es wurde aber aufgenommen	129,0 „	150,0
	486,0 „	52,0.

Man findet also in den Knochen, welche in 93 Tagen bei Ausschlufs aller andern Nahrung sich bildeten, 52 Grm. Kalk mehr, als in den verzehrten Kartoffeln enthalten war. Dieser Unterschied wird noch beträchtlicher, wenn man, was nothwendig, den Kalk mit in Rechnung zieht, der in den Excrementen enthalten war.

Die Excremente des Schweines Nr. 2 während der 93 Tage wogen nach dem Trocknen 16,6 Kil. Die Analyse zeigte darin 0,013 Kalk, wonach im Ganzen die Excremente enthalten

216 Grm. Kalk; hierdurch erhöht sich die Kalkmenge, welche in 93 Tagen theils assimilirt, theils ausgeschieden wurde, auf 268 Grm., obgleich die verzehrte Nahrung nur 98 Grm. davon enthielt.

Diefs Resultat müfste uns erstaunen, wenn wir nicht wüfsten, dafs das Wasser, worin die Kartoffeln vertheilt wurden, nicht frei ist von Kalk. Dieses Wasser gab bei der Analyse in 100000 Theilen:

Kohlensaurer Kalk	35,3, darin Kalk 19,9
Kohlensaure Magnesia	3,7
Schwefelsaure Magnesia . . .	11,8
Schwefelsaures Natron	20,2
Kochsalz	6,9
Kieselerde	2,0
Phosphorsaurer Kalk u. Eisen .	Spuren
Organische Substanzen, kohlensaur. Ammoniak, freie Kohlensäure etc.	Nicht bestimmt
	78,9.

In den 93 Tagen nahm das Schwein 900 Liter Wasser auf, worin nach der vorhergehenden Analyse 179 Grm. Kalk enthalten sind, die zu den 98 Grm. in der Nahrung addirt, 277 Grm. aufgenommenen Kalk geben.

Kalk, in der Nahrung aufgenommen	277 Grm.
Kalk, in den Knochen und Excrementen enthalten .	268 »
Unterschied . . .	9 »

Es findet beinahe Gleichheit statt; der Unterschied kommt wahrscheinlich von den bei einer solchen Untersuchung unvermeidlichen Fehlern. Indessen kann man sich die Richtung des Unterschieds theilweise dadurch erklären, dafs in andern Theilen des Körpers aufser dem Knochensystem, Kalk aufgenommen wurde, und dafs auch der Urin des Schweins, der nicht bestimmt wurde, nicht vollkommen frei davon ist.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dafs die anorganischen Bestandtheile des Wassers bei der Ernährung benutzt wurden, welche ohne ihre Hülfe unzureichend gewesen wäre, da die Kartoffeln nicht die zur Bildung der Knochen nöthige Menge von Kalk enthielten. Man kennt, durch die interessanten Untersuchungen von Chossat, die Wirkungen welche ein Nahrungsmittel hervorbringt, welches nicht genug Kalk enthält und es ist sehr wahrscheinlich, dafs das Schwein Nr. 2, wenn es mit Kartoffeln und destillirtem Wasser ernährt worden wäre, alle die Nachtheile empfunden hätte, welche sich unter solchen Umständen zeigen; sehr wahrscheinlich wäre es auch nicht möglich gewesen, ein Schwein blos mit Kartoffeln während 205 Tagen zu füttern, wie ich es that.

Bei einer andern Gelegenheit *), suchte ich die Aufmerksamkeit auf den indirecten Einflufs zu richten, den nothwendiger Weise die in dem Wasser gelösten Substanzen haben, womit die Thiere eines Landgutes getränkt werden, indem ich zeigte, dafs auf diesem Wege eine beträchtliche Menge von anorganischen Substanzen in den Körper gelangt. Die Analyse des Wassers, womit die Thiere in Bechelbronn getränkt werden, erlaubt mir jetzt diese Frage mit mehr Thatsachen zu behandeln.

Die auf unserem Gute gezogenen oder erhaltenen Thiere, kann man auf 100 rechnen. Wenn man im Mittel das von jedem Thiere getrunkene Wasser gleich 30 Litres setzt, bleibt man, nach einigen Versuchen, unter der Wirklichkeit. Trotzdem beträgt bei dieser Annahme das in einem Jahre getrunkene Wasser mehr als eine Million Kilogramme (1095000) worin enthalten :

*) Économie rurale. Tom. II. S. 252.

Kohlensaurer Kalk	387	Kilogr.
Kohlensaure Magnesia . . .	41	»
Schwefelsaure Magnesia . .	129	»
Schwefelsaures Natron . .	221	»
Kochsalz	76	»
Kieselerde	22	»
Phosphorsaurer Kalk u. Eisen .	Unbestimmt	
	876	Kilogr.

So kommen in dem Wasser, welches das Vieh trinkt, jährlich nahe an 900 Kilog. anorganische Substanzen in den Dünger, die zum gröfsten Theil den Pflanzen nothwendig sind; Kalk, Magnesia, Schwefel, Kochsalz, Natron, Kieselsäure. Man begreift daher, wie die Pflanzen, welche eine beträchtliche Menge Wasser aufnehmen, dem Gute eine bedeutende Menge alkalischer und Erdsalze zuführen, welche zuletzt zum grofsen Theil zum Dünger hinzukommen.

Die Menge von Salzen, welche gewisse Quellen an die Oberfläche der Erde führen, ist in der That bemerkenswerth; der artesische Brunnen von Grenelle, dessen Wasser man für sehr rein hält, führt jährlich etwa 60000 Kilogramme davon *).

*) Nach einer gefälligen Mittheilung des Hrn. Ingenieur Mary, der die Aufsicht über die Brunnen zu Paris führt, liefert der Brunnen zu Grenelle täglich 1100 Kubikmeter Wasser. Nach der Analyse von Payen führt dieses Wasser jährlich mit sich:

Kohlensauren Kalk	27375	Kilogr.
Kohlensaure Magnesia	5840	„
Kohlensaures Kali	12045	„
Schwefelsaures Kali	4745	„
Chlorkalium	4380	„
Kieselsäure	2190	„
Organische Substanzen	3285	„
	59860	Kilogr.

Das Verhältnifs und die Natur der in dem Trinkwasser enthaltenen Salze sind aufserordentlich verschieden, auch hat man bemerkt, dafs die Quellen und Bäche nicht gleich befruchtend sind und zu einer Zeit, in der man sich ernstlich mit der Bewässerung beschäftigt, glaube ich das, was ich schon anderswo gesagt, wiederholen zu müssen: dafs für den Ackerbau eine gründliche Untersuchung des Wassers auf seinen Gehalt an Salzen von dem gröfsten Nutzen seyn würde *).

Ueber die chemische Untersuchung der Soolmutterlauge zu Unna;

von *J. Liebig.*

I. *Allgemeine Eigenschaften der Lauge.*

Die Lauge von Unna ist ein braungelbes, dickflüssiges Liquidum von salzigem, aber vorstechendem Bittersalzgeschmack.

Das specifische Gewicht ist = 1,3252 bei 12° Réaumur. Weder Kurkuma noch Lakmus werden von der Soole verändert; ihre Reaction ist neutral.

II. *Analytische Untersuchung der Lauge.*

A. Qualitative.

1. Der Säuren und Salzbilder.

Durch Zusatz von *Chlorbarium* entstand nach einigen Minuten eine höchst unbedeutende Trübung, welche sich in Salpetersäure nicht löste.

*) Économie rurale, Tom. II. S. 252.

Salpetersaures Silber mit etwas Salpetersäure zur Soole gefügt, gab einen umfangreichen Niederschlag.

Eine Quantität der Mutterlauge mit *Chlor* behandelt, wurde rothgelb, eine Farbe, welche an damit geschüttelten *Aether* überging. Der Aether liefs sich durch Schütteln mit Aetzkali entfärben. Die Aetzkalilauge eingedampft und schwach geglüht der Salzrückstand in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure und Braunstein abdestillirt, gab in ziemlich reichlicher Menge Tropfen einer hyacinthrothen Flüssigkeit.

Eine Probe mit Stärkekleister versetzter Lauge wurde durch Zusatz von wenig Chlorwasser sehr stark *blau* gefärbt.

Es sind daher *Schwefelsäure*, *Chlor*, *Brom* und *Jod* in der Lauge.

2. Der Basen.

Ammoniak bringt — bei Gegenwart von Ammoniaksalzen — keine Fällung hervor. Dagegen scheidet *Schwefelammonium* eine Spur von Schwefelmangan ab.

Kleesaures Ammoniak gab in der Lauge, welche vorher mit Ammoniak und Salmiak versetzt war, einen reichlichen weifsen Niederschlag; ebenso *phosphorsaures Natron* in der, von diesem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit.

Chlorplatin fällte aus der mit viel Spiritus vermengten Lauge ziemlich viel gelbes Chlorplatinkalium. Nach Abscheidung der Erden mit *Barytwasser* und *kohlensaurem Ammoniak* blieb eine in Würfeln krystallisirte Salzmasse, welche nicht blos aus Chlorkalium bestand, sondern auch aus *Kochsalz*. — Die Auflösung dieser Salzmasse mit phosphorsaurem Natron und etwas kohlensaurem Natron versetzt, zur Trockne verdampft und wieder gelöst, liefs spärliche Flocken von phosphorsaurem Natron-Lithion zurück.

Die Lauge enthält demnach *Kalk*, *Bittererde*, *Natron*, *Kali*,

nebst Spuren von *Mangan* und *Lithion*, so wie eine verschwindende Menge von *Ammoniak*, welche sich beim Uebergiefsen von Lauge auf Aetzkalk entwickelt.

B. Quantitave Untersuchung.

1. Gehalt an festen Bestandtheilen überhaupt.

a) Es hinterliefsen 3,350 Grm. Lauge, mit Salmiak versetzt, eingedampft und geglüht :

1,189 Rückstand,
ebenso 3,2835 — — 1,033 „
und 5,573 — — 1,888 „

entsprechend :

1) 33,702 pC.
2) 34,323 „
3) 33,878 „

33,967 im Mittel.

b) Mit Schwefelsäure im Ueberschufs versetzt, zur Trockne verdampft und geglüht gaben :

1) 5,8125 Grm. Lauge 2,4435 Rückstand
2) 5,5710 „ „ 2,337 „

entsprechend :

1) 42,038 pC.
2) 41,950 pC. Rückstand

schwefelsaurer Salze; im Mittel

41,994 pC.

2. Schwefelsäuregehalt.

Mit Chlorbarium versetzt gaben 83,011 Grm. Lauge 0,014 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0058 pC. Schwefelsäure und 0,00992 pC. schwefelsauren Kalk.

3. Brombestimmung.

Eine Quantität Lauge ward mit Salzsäure und Braunstein abdestillirt und das möglichst gekühlte Destillat in Kalilauge aufgefangen. Nachdem durch Eindampfen und Glühen die Sauerstoffsäuren des Broms zerstört waren, geschah die Fällung der wiederaufgelösten sauer gemachten Salzmasse mit Silberlösung. Der Niederschlag war von stark ins gelbe gehender Farbe. Auf diese Art gaben 166 Grm. Lauge einen Silberniederschlag von 1,735 Grm. — Als davon 1,7145 Grm. in geschmolzenem Zustand mit Chlorgas zersetzt wurden, so wogen sie nach dem Versuch nur noch 1,6065 Grm. Der Gewichtsverlust betrug also 0,108 Grm. — Hieraus berechnet sich der Bromgehalt auf 0,1229 pC., was 0,14281 pC. Brommagnesium entspricht.

Zur Stütze dieser Bestimmung diente ein anderer directer Versuch, in welchem 10,774 Grm. des Niederschlags (aus der Lauge mit Silbersalpeter erhalten) im Chlorstrom 0,012 Grm. verloren. Daraus berechnen sich 0,1849 pC. Brom.

4. Jodbestimmung.

Durch Zusatz von Chlorpalladium, Erwärmen und längeres Stehenlassen schieden sich :

1) aus 83,011 Grm. Lauge 0,026 Grm. Jodpalladium
2) „ 83,011 „ „ 0,024 „ „
3) „ 104,341 „ „ 0,031 „ „

entsprechend :

1) 0,02203 pC. Jod
2) 0,02033 „ „
3) 0,02090 „ „

0,02112 pC. im Mittel in 0,02323 Grm. Jodmagnesium enthalten.

5. Chlorbestimmung.

Von der mit Salpetersäure angesäuerten Lauge gaben durch Zugufs von Silberlösung :

1)	1,821	Grm.	Lauge	1,655	Grm. Niederschlag
2)	6,046	„	„	5,501	„ „
3)	2,743	„	„	2,496	„ „

oder :

1)	90,884 pC.
2)	90,986 „
3)	90,959 „
	90,943 pC. im Mittel.

Werden davon 0,29269 Grm. Bromsilber und 0,039209 Grm. Jodsilber (also zusammen 0,3319 Grm.) abgerechnet, so bleiben 90,611 pC. Chlorsilber, worin 22,3534 pC. Chlor enthalten sind.

6. Kalkbestimmung.

Mit kleesaurem Ammoniak gefällt und der Niederschlag geglüht lieferten :

1)	5,816	Grm.	Lauge	1,149	Grm.	kohlens. Kalk
2)	4,334	„	„	0,857	„	„ „
3)	5,679	„	„	1,114	„	„ „

entsprechend :

1)	21,824	pC. Chlorcalcium
2)	21,856	„ „
3)	21,679	„ „
	21,786	„ im Mittel.

Aus B. 2) ersieht man, dafs mit der Schwefelsäure verbunden sind 0,00412 pC. Kalk = 0,008 pC. Chlorcalcium. Nach Abrechnung dieser verbleiben

21,778 pC. Chlorcalcium im Mittel.

7. Bittererdebestimmung.

Der geglühte Niederschlag, erhalten auf Zusatz von phosphorsaurem Ammoniak zur Flüssigkeit, welche von dem kohlensauren Kalk abfiltrirt worden (6.), betrug auf:

1) 5,816 Grm. Lauge 0,625 Grm. phosphorsaure Bittererde
2) 4,334 „ „ 0,445 „ „ „

entsprechend:

1) 9,176 pC. Chlormagnesium
2) 8,758 „ „

8,967 „ im Mittel.

Der Bromgehalt der Lauge bindet 0,01989, der Jodgehalt 0,002118, zusammen 0,022011 Magnesium = 0,10517 Chlormagnesium, so dafs:

8,967 — 0,10517 = 8,862 pC. *Chlormagnesium* bleiben.

8. Chlorkaliumbestimmung.

Mit Spiritus vermischt und mit Chlorplatin im Ueberschufs versetzt, gaben:

1) 5,515 Grm. 0,196 Grm. Chlorplatinkalium
2) 5,556 „ 0,197 „ „
3) 83,011 „ 2,680 „ „

entsprechend:

1) 1,0863 pC. Chlorkalium
2) 1,0862 „ „
3) 0,9868 „ „

1,0531 „ im Mittel.

9. Kochsalzbestimmung.

Nacheinander mit Barytwasser und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, hinterliefsen 10,906 Grm. Lauge nach dem Eindampfen und Glühen 0,331 = 3,035 pC. Salzrückstand. Nach Abzug der 1,0531 pC. Chlorkalium bleiben 1,982 pC. *Kochsalz.*

Ferner bleiben, nach Abzug der übrigen Bestandtheile von dem Salzgehalt der Lauge überhaupt, für Kochsalz = 2,255 pC.

Endlich findet man dasselbe, wenn die einzelnen Chlormetalle als schwefelsaure Salze berechnet und von der Summe derselben (vergl. B. 1. b.) abgezogen werden, zu 2,404 pC.

Es folgt nun aus :

1) 1,982 pC. Kochsalz
2) 2,255 „ „
3) 2,404 „ „

2,213 „ im Mittel.

III. *Zusammenstellung der verschiedenen Resultate.*

Nach der vorstehenden Analyse enthält die Soolmutterlauge zu Unna in 1 Pfund = 7680 Gran.

a) in bestimmbarer Menge :

	Gran.
Chlorcalcium . . .	1672,50
Chlormagnesium . .	681,30
Brommagnesium . .	10,97
Jodmagnesium . .	1,78
Kochsalz	169,96
Chlorkalium . . .	80,87
Schwefelsaurer Kalk	0,76
	2618,14,

oder in 100 Theilen :

	Theile
Chlorcalcium . . .	21,778
Chlormagnesium . .	8,862
Brommagnesium . .	0,1428
Jodmagnesium . .	0,02323
Kochsalz	2,213
Chlorkalium . . .	0,00992
Schwefelsaurer Kalk	1,053
	34,091.

b) in unwägbarer Menge :

Mangan,
Lithium,
Ammoniak.

IV. *Controlle der Analyse.*

1. Aus dem Glührückstand der Salzsoolenlauge.

Als Summe der einzeln bestimmten Bestandtheile ergab sich oben = 34,091
direct (B. 1. b.) fand man = 33,967 im Mittel.

2. Aus dem Rückstand der mit Schwefelsäure eingedampften Lauge.

Wenn jene Chlormetalle unter III. 1. a. als schwefelsaure Salze berechnet werden, so findet man :

Schwefelsauren Kalk	26,7190	(a. d. Chlorcalcium)
Schwefelsaure Bittererde	11,2110	(a. d. Chlormagnesium)
„ „	0,0954	(a. d. Brommagnesium)
„ „	0,0101	(a. d. Jodmagnesium)
Schwefelsaures Natron	2,6920	(a. d. Kochsalz)
„ Kali	1,2320	(a. d. Chlorkalium)
zusammen	41,9595,	wozu an vorhandenem
schwefelsaurem Kalk	0,0099	kommen, also im Ganzen
	41,9694	schwefelsaure Salze; die

direct gefundene Summe (III. 1. b.) ist 41,950 im Mittel.

3. Aus den Chlorbestimmungen.

Es sind enthalten im :

Chlorcalcium	13,7976	Chlor
Chlormagnesium	6,5270	„
Chlornatrium	1,3350	„
Chlorkalium	0,5000	„
	22,1596	Chlor.

Direct wurden 22,353 pC. Chlor gefunden.

Nach III. sind :

1 Pfund Jod in ungefähr 5000 Pfund
1 „ Brom „ „ 800 „ Mutterlauge.

Bemerkung.

Bei seiner Analyse *derselben*, aber bei weitem weniger concentrirten, Soolmutterlauge von Unna fand R. Brandes*) den Jodgehalt = 0,029 pC., also sogar noch etwas gröfser, als im vorstehenden Bericht angegeben. Dieser Widerspruch mit den Versuchen sub B. 4 und Brandes eignen (wobei es ihm sehr schwer gefallen, das Jod qualitativ nachzuweisen, was bei 0,029 pC. sehr leicht und sicher ist) erklärt sich daraus, dafs dieser Analytiker das Jod nicht mit einem Palladiumsalz, sondern nach damaliger Art bestimmte, indem er alles als Jodsilber ansprach, was Ammoniak von dem Silberniederschlag ungelöst zurückliefs.

---

*) Archiv der Pharmacie II. Reihe XV. Bd. 2. Heft. Brandes untersuchte die eigentliche Mutterlauge in *Unna* und erhielt seiner Zeit das untenstehende Resultat. Neuerdings dampft man diese Mutterlauge der Salzpfannen besonders ein und erhält neben unreinem Kochsalz zu Fabrikzwecken eine neue, stärkere Mutterlauge, welche der Gegenstand der vorstehenden Analyse war.

Brommagnesium	0,067 (0,058 Br)
Jodmagnesium	0,032 (0,029 S)
Chlornatrium	7,446
Chlorkalium	2,292
Chlorcalcium	9,985
Chlormagnesium	7,887
Gyps	0,057
	27,766

Ueber die Zusammensetzung des sogenannten Schwefelcyans und über eine neue schwefelhaltige Säure der Mellonreihe;

von *Alexander Jamieson.*

Es hat sich durch die Untersuchungen verschiedener Chemiker ergeben, dafs der Körper, der durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium entsteht, das sogenannte Schwefelcyan, ein Gemenge verschiedener Substanzen ist, und dafs seine Zusammensetzung, je nach der Concentration der Flüssigkeit und der Dauer der Einwirkung des Chlors, wechselt.

Auf Veranlassung und unter der Leitung des Hrn. Prof. v. Liebig, dem ich hiermit für seinen gütigen Rath meinen Dank ausdrücke, habe ich mich mit diesem sogenannten Schwefelcyan und einem Theil seiner Zersetzungsproducte beschäftigt und bin hierbei zu folgenden Resultaten gelangt.

Wenn man das Schwefelcyan mit Wasser kocht, so bemerkt man deutlich einen Geruch nach Schwefelwasserstoff, und man findet in dem Wasser Schwefelcyanwasserstoffsäure, nebst einer geringen Menge eines gelben, schwefelhaltigen Körpers gelöst, während der gröfsere Theil des Schwefelcyans zurückbleibt. Wiederholt man diese Operation, so lange das Wasser beim Kochen noch etwas auflöst, so bleibt ein rein gelbes Pulver zurück, das folgende Resultate bei der Analyse gab.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben:

I. 0,5110 Grm. Substanz 0,3580 Grm. Kohlensäure und 0,0717 Grm. Wasser.

II. 0,4565 Grm. Substanz 0,3180 Grm. Kohlensäure und 0,0650 Grm. Wasser.

Der Stickstoff wurde nach der qualitativen Methode bestimmt, wobei ein Verhältnifs von Kohlensäure zu Stickstoff = 2 : 1 gefunden wurde. Der Schwefel wurde nach dem Schmelzen der Substanz mit einer Mischung von schwefelfreiem Kali mit Salpeter als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

III. 0,3764 Grm. Substanz gaben 1,3950 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,2647 Grm. Substanz gaben 0,9813 Grm. schwefelsauren Baryt.

Es läfst sich hieraus die Formel :

$$C_4\ N_2\ S_4\ H_2\ O$$

ableiten, wie sich aus folgender Zusammenstellung der procentischen Werthe ergiebt :

		berechnet		gefunden			
				I.	II.	III.	IV.
4 Aeq.	Kohlenstoff	300	19,04	19,10	19,24	„	„
2 „	Stickstoff	350	22,22	22,28	22,44	„	„
4 „	Schwefel	800	50,80	„	„	50,88	50,88
2 „	Wasserstoff	25	1,58	1,56	1,60	„	„
1 „	Sauerstoff	100	6,36	„	„	„	„
		1575	100,00.				

Man kann daher diesen Körper betrachten als bestehend aus:

1 Aeq.	Schwefelcyan	$C_2\ N\ S_2$
1 „	Schwefelcyanwasserstoffsäure	$C_2\ N\ S_2\ H$
1 „	Wasser	$H\ O$
		$C_4\ N_2\ S_4\ H_2\ O$

oder als Schwefelcyanwasserstoffsäure mit der halben Menge von Wasserstoff, verbunden mit 1 Aeq. Wasser.

In den früheren Analysen des Schwefelcyans von Parnell *) und Völckel **), wurde ein um etwa 2½ pC. gröfserer Schwe-

*) Diese Annal. Bd. XXXIX S. 198.

**) Ebendas. Bd. XLIII S. 90.

felgehalt gefunden, was sich leicht daraus erklärt, dafs bei dem Behandeln mit kochendem Wasser, wie früher erwähnt, schwefelreichere Producte austreten.

Es wurde schon früher von Liebig*) erwähnt, dafs wenn man das sogenannte Schwefelcyan in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium auflöst, durch Zusatz einer Säure ein gelblichweifser, schleimiger Niederschlag entsteht, der indessen nicht weiter untersucht wurde. Ich habe mich genauer mit diesem Körper beschäftigt und habe dabei folgendes gefunden.

Das sogenannte Schwefelcyan löst sich mit Leichtigkeit in dem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf. Die filtrirte Lösung giebt, mit Essigsäure versetzt, einen gelblichweifsen Niederschlag, der bei der Untersuchung sich als eine schwefel- und stickstoffhaltige Säure zeigte.

Nach zahlreichen Versuchen zeigte sich folgende Methode als die beste zur Darstellung der Säure. Zu einer ziemlich concentrirten Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium setzt man so lange Schwefelcyan, bis die Flüssigkeit selbst beim Sieden nichts mehr auflöst. Es bleiben hierbei immer geringe Mengen eines braunen Körpers ungelöst, und in der Flüssigkeit findet man eine ziemlich bedeutende Quantität Schwefelcyankalium. Die filtrirte Lösung hält man hierauf zehn bis zwölf Stunden im Sieden, worauf man sie abkühlen läfst und durch Essigsäure neutralisirt. Es entsteht hierbei ein reichlicher Niederschlag, der aus der Säure, mit einer beträchtlichen Menge von Schwefel gemischt, besteht; ein Theil der Säure bleibt gelöst und läfst sich durch Abdampfen der Lösung gewinnen.

Um die Säure rein darzustellen, wascht man den Niederschlag mit Wasser gut aus und behandelt ihn in der Kälte mit

*) Diese Annal. Bd. XXXIX S. 212.

wässerigem Ammoniak, welches die Säure löst und den Schwefel beinahe vollständig zurückläfst. Die filtrirte Lösung wird warm stehen gelassen, bis jede Spur von Schwefelammonium verschwunden ist, worauf sie mit Thierkohle versetzt und so lange gekocht wird, bis auf Zusatz einer Mineralsäure ein schneeweifser Niederschlag entsteht, welcher die Säure im Zustande der Reinheit darstellt.

Die Säure ist in kaltem Wasser kaum löslich, und selbst in siedendem Wasser nur in geringer Menge, woraus sie sich beim Erkalten in sehr kleinen, weifsen, nadelförmigen Krystallen absetzt. Fällt man daher die Lösung eines Salzes durch eine Säure, so erhält man sie in pulverähnlichem Zustande. Auch in Alkohol und Aether ist die Säure beinahe unlöslich.

Sie ist vollkommen geschmacklos, aber ihre Lösung röthet Lackmuspapier. Erhitzt, zersetzt sie sich in Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht und in zurückbleibendes Mellon. Schon bei einer Temperatur von 140 — 150° C. beginnt die Zersetzung, die in höherer Temperatur vollständig wird. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt, entweicht Schwefelwasserstoff, und man erhält im Rückstande Cyanursäure. Auch mit Salpetersäure erhitzt, bleibt Cyanursäure zurück.

Läfst man durch die Lösung des Kalisalzes der Säure Chlorgas streichen, so entsteht ein weifser Niederschlag, den ich für Schwefelmellon zu halten geneigt bin; doch habe ich ihn, aus Mangel an Zeit, noch nicht näher untersucht.

Nach der eben beschriebenen Methode gereinigt, gab die Säure bei der Analyse folgende Werthe.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben :

I. 0,3097 Grm. Substanz 0,2567 Grm. Kohlensäure und 0,0750 Grm. Wasser.

II. 0,3150 Grm. Substanz 0,2600 Grm. Kohlensäure und 0,0762 Grm. Wasser.

Der Stickstoffgehalt wurde nach der qualitativen Methode bestimmt, wobei ich auf 440 CC. Kohlensäure 291,5 CC. Stickgas erhielt, was ein Verhältnifs von Kohlenstoff zu Stickstoffäquivalenten = 3 : 2 anzeigt.

Der Schwefel wurde auf die früher erwähnte Weise, nach dem Schmelzen mit Kali und Salpeter als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

III. 0,4101 Grm. Substanz gaben 0,2000 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,3029 Grm. Substanz gaben 0,8800 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Bestimmungen geben in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	22,60	22,51	»	»
Wasserstoff	2,69	2,68	»	»
Stickstoff	35,15	35,02	»	»
Schwefel	»	»	39,99	39,88.

Es führen diese Zahlen zu folgender Formel :

$$C_6 N_4 S_4 H_4,$$

die in 100 Theilen verlangt :

6 Aeq.	Kohlenstoff	450	22,50
4 »	Stickstoff	700	35,00
4 »	Schwefel	800	40,00
4 »	Wasserstoff	50	2,50
		2000	100,00.

In dieser Formel ist 1 Aeq. Wasserstoff vertretbar durch 1 Aeq. eines Metalls. Die Säure kann betrachtet werden als eine Verbindung von Mellon mit Schwefelwasserstoff, und ihre Zerlegung in der Wärme und durch Säuren dient zur Bestätigung dieser Ansicht. Ich werde sie daher *Schwefelmellonwasserstoffsäure* nennen.

Die Entstehungsweise der Säure läfst sich in folgender Weise darstellen :

$$\underbrace{C_8\ N_4\ S_4}_{\text{Schwefelcyan.}} + 4\ (KS, SH) + 6\ HO = \underbrace{C_6\ N_4\ S_4\ H_3\ K}_{\text{Schwefelmellonkalium.}} + 7\ SH + KS_5 + 2\ (KO,\ CO_2).$$

Es entweicht Schwefelwasserstoff, in der Lösung findet man Schwefelmellonkalium, kohlensaures Kali und eine höhere Schwefelungsstufe des Kaliums, die beim Neutralisiren mit Essigsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Schwefel fallen läfst, der, wie früher erwähnt, mit der Säure zugleich niederfällt.

Die Salze der Schwefelmellonwasserstoffsäure, welche ich untersuchte, enthalten sämmtlich auf 1 Aeq. Säure 1 Aeq. Metalloxyd. Die Salze mit alkalischen Basen sind alle in Wasser löslich und krystallisiren in schönen bestimmbaren Krystallen; auch in Alkohol lösen sie sich; ebenso bildet die Säure mit vielen der eigentlichen Metalloxyde krystallisirbare Salze.

Schwefelmellonkalium.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Schwefelmellonwasserstoffsäure in einer ziemlich concentrirten, erwärmten Kalilauge gelöst, so lange die Flüssigkeit noch etwas davon aufnahm. Die filtrirte Lösung gab beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation in farblosen, glasglänzenden Prismen, zum ein- und einaxigen Krystallsystem gehörig. Dieses Salz löst sich aufserordentlich leicht in Wasser und ebenso in Alkohol.

Es verliert bei 100° C. einen Theil seines Wassers, doch bedarf man zur vollständigen Entfernung desselben einer etwas höheren Temperatur.

Das trockene Salz zerlegt sich beim stärkeren Erwärmen in weggehendes Schwefelammonium, Blausäure, und es bleibt ein in Wasser löslicher Rückstand, aus dessen Lösung Salzsäure

einen gallertartigen Niederschlag fällt, der nicht näher unte sucht wurde.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,6886 Grm. lufttrockne Substanz verloren, bei 120° getrocknet, 0,0876 Grm. Wasser = 11,73 pC.

II. 0,6010 Grm. Substanz, bei 120° C. getrocknet, gab 0,2648 Grm. schwefelsaures Kali, woraus sich die Form

$$C_6\ N_4\ S_4\ H_3\ K + 3\ aq.$$

ergiebt, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		berechnet		gefunden
	$C_6\ N_4\ S_4\ H_3$	1987,5	80,20	»
1 Aeq.	Kalium	490,8	19,80	19,70
1 »	trockenes Salz	2478,3	100,00	
3 »	Wasser	337,5	11,98	11,73
1 »	krystallisirtes Salz	2815,8.		

Schwefelmellonnatrium.

Man stellt dieses Salz auf dieselbe Art dar, wie das e sprechende Kaliumsalz.

Es krystallisirt in breiten Tafeln, die durchscheinend, fe glänzend sind; bei rascher Abkühlung erhält man es in klein Blättchen mit Perlmutterglanz, die mit Cholsterin Aehnlichk haben.

Bei der Analyse verloren 0,7622 Grm. lufttrocknes S bei 120° 0,0982 Grm. Wasser = 12,89 pC.; und

0,664 Grm., bei 120° C. getrocknetes Salz, gaben 0,25 Grm. schwefelsaures Natron; entsprechend der Formel :

$$C_6\ N_4\ S_4\ H_3\ Na + 3\ aq.,$$

welche folgende Werthe verlangt :

		berechnet		gefunden
$C_6 N_4 S_4 H_2$		1987,5	87,21	»
1 Aeq. Natrium		290,9	12,79	12,66
1	» trocknes Salz	2278,4	100,00	»
3	» Wasser	337,5	12,90	12,89
1	» krystallisirtes Salz	2615,9.		

Schwefelmellonbarium.

Die beste Methode dieses Salz darzustellen, besteht darin, dafs man feingepulverten kohlensauren Baryt mit Schwefelmellonwasserstoffsäure kocht, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, worauf man die Flüssigkeit filtrirt und abdampft. Man erhält hierdurch dieses Salz in farblosen, nadelförmigen Krystallen von einem prächtigen Diamantglanz, die sich sehr leicht in Wasser lösen.

0,5497 Grm. lufttrocknes Salz verloren, bei 120° C. getrocknet, 0,0913 Grm. Wasser = 16,62 pC.

0,4107 Grm., bei 120° C. getrocknetes Salz, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,2431 Grm. Kohlensäure und 0,0530 Grm. Wasser.

0,4584 Grm., bei 120° C. getrocknetes Salz, gaben 0,2360 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3984 Grm., bei 120° C. getrocknetes Salz gaben, mit Kali und Salpeter geschmolzen, mit Salpetersäure neutralisirt und durch Chlorbarium gefällt, 0,8160 Grm. schwefelsauren Baryt, woraus sich die Formel:

$$C_6 N_4 S_4 H_2 Ba + 5 aq.$$

ableitet, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

			berechnet		gefunden
6	Aeq.	Kohlenstoff	450	15,81	16,04
4	»	Stickstoff	700	24,60	23,99
4	»	Schwefel	800	28,11	28,21
3	»	Wasserstoff	37,5	1,32	1,43
1	»	Barium	856,9	30,16	30,45
1	»	trocknes Salz	2844,4	100,00	100,03
5	»	Wasser	562,5	16,50	16,63
1	»	krystallisirtes Salz	3406,9.		

Schwefelmellonstrontium.

Man bereitet dieses Salz auf dieselbe Art, wie das entsprechende Bariumsalz; es krystallisirt in grofsen, wachsglänzenden Tafeln, die durchscheinend sind und zu dem zwei- und einaxigen Krystallsystem gehören.

0,5926 Grm. lufttrocknes Salz, verloren bei 120° C. getrocknet, 0,0886 Grm. Wasser = 14,95 pC.

0,5040 Grm., bei 120° C. getrocknetes Salz, gaben 0,2203 Grm. schwefelsauren Strontian.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$C_6\ N_4\ S_4\ H_3\ Sr + 4\ aq.,$$

welche folgende Werthe giebt :

			berechnet		gefunden
		$C_6\ N_4\ S_4\ H_3$	1987,5	78,39	»
1	Aeq.	Strontium	547,3	21,61	20,80
1	»	trocknes Salz	2534,8	100,00	
4	»	Wasser	450,0	15,01	14,96
1	»	krystallisirtes Salz	2984,8.		

Schwefelmelloncalcium.

Es wurde nach derselben Methode wie das Barytsalz dargestellt, und man erhält es in farblosen, glasglänzenden Krystallen,

von der Krystallform des Axinits, die zu dem ein- und eingliedrigen System gehört.

0,5767 Grm. lufttrocknes Salz, verloren bei 120° C. getrocknet, 0,0647 Grm. Wasser = 11,21 pC.

0,512 Grm., bei 120° C. getrocknetes Salz, gaben 0,1419 Grm. kohlensauren Kalk; entsprechend der Formel :

$$C_6\ N_4\ S_4\ H_3\ Ca + 2\ aq.,$$

welche berechnet giebt :

		berechnet		gefunden
$C_6\ N_4\ S_4\ H_3$		1987,5	88,82	„
1 Aeq. Calcium		250,0	11,18	11,23
1 „	trocknes Salz	2237,5	100,00	
2 „	Wasser	225,0	9,14	11,21
1 „	krystallisirtes Salz	2462,5.		

Schwefelmellonmagnium.

Auch dieses Salz erhält man leicht auf die beim Barytsalz angegebene Methode. Es krystallisirt in feinen glasglänzenden Nadeln und ist, wie die übrigen Salze, in Wasser leicht löslich.

0,6657 Grm. lufttrocknes Salz, verloren bei 120° getrocknet, 0,1593 Grm. Wasser = 23,93 pC.

0,5064 Grm., bei 120° C. getrocknetes Salz gaben 0,1650 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, woraus sich die Formel :

$$C_6\ N_4\ S_4\ H_3\ Mg + 6\ aq.$$

ableitet, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		berechnet		gefunden
$C_6\ N_4\ S_4\ S_3$		1987,5	92,62	„
1 Aeq. Magnium		158,3	7,38	7,24
1 „	trocknes Salz	2145,8	100,00	
6 „	Wasser	675,0	23,92	23,93
1 „	krystallisirtes Salz	2820,8.		

Schwefelmellonsilber.

Wenn man salpetersaures Silberoxyd zu einer Lösung von Schwefelmellonwasserstoffsäure in Ammoniak fügt, so erhält man einen voluminösen Niederschlag, der aus weifsen Flocken besteht und in Wasser vollkommen unlöslich ist.

Dieser Niederschlag wird am Lichte nicht geschwärzt und verträgt eine Temperatur von 100° ohne sich zu zersetzen.

Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 100° C., zeigte er folgende Zusammensetzung :

0,4486 Grm. Substanz gaben 0,2230 Grm. Kohlensäure und 0,0530 Grm. Wasser.

Der Stickstoff wurde nach der qualitativen Methode bestimmt und lieferte dasselbe Verhältnifs zum Kohlenstoff = 2 : 3, wie die Säure selbst.

Der Schwefelgehalt wurde nach der früher erwähnten Methode bestimmt und dabei von 0,3562 Grm. Substanz 0,6200 Grm. schwefelsauren Baryt erhalten.

Ferner lieferten 0,3998 Grm. Substanz 0,2160 Grm. Chlorsilber.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel :

$$C_6\ N_4\ S_4\ H_3\ Ag$$

überein, welche verlangt :

		berechnet		gefunden
6 Aeq.	Kohlenstoff	450,0	13,48	13,55
4 „	Stickstoff	700,0	20,97	21,07
4 „	Schwefel	800,0	23,97	24,01
3 „	Wasserstoff	37,5	1,12	1,31
1 „	Silber	1350,0	40,46	40,67
1 „	Schwefelmellonsilber	3337,5	100,00	100,61.

Ueber eine neue Bildungsweise von metaphosphorsaurem Natron;

von *Demselben.*

Die Umwandlung der drei Modificationen der Phosphorsäure und ihrer Salze in einander, beschränkte sich bis jetzt nur auf Einführung freier Basen oder auf Wegnahme derselben, sobald sie flüchtig waren, durch die Hitze. Soviel mir bekannt ist, hat man noch nicht das Verhalten der Salze, besonders in der Hitze, gegen andere studirt, wobei also die Wahl gegeben wäre, entweder Säure (oder Salzbilder) oder Basis aufzunehmen und so die eine oder die andere Modification zu bilden.

Ich erlaube mir das Resultat eines Versuchs mitzutheilen, den ich auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, des Hrn. Prof. v. Liebig, in dieser Hinsicht angestellt habe. Das Salz, dessen Verhalten ich studirte, war Chlorammonium. Pyrophosphorsaures Natron wurde durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons: PO_5, 2 NaO NO, HO bereitet, mit seinem gleichen Gewicht Salmiak gemengt und rasch zum Glühen erhitzt. Es entwickelt sich Ammoniak; die geschmolzene Salzmasse, nach Verjagung des überschüssigen Salmiaks, in Wasser gelöst, besafs eine saure Reaction und bestand aus einem Gemenge von metaphosphorsaurem Natron und Chlornatrium. Durch Auskochen der Masse mit Alkohol, der mit seinem gleichen Volum Wasser verdünnt war, gelang es mir, die Salze von einander zu trennen, indem metaphosphorsaures Natron zurückblieb. Das rein gewaschene Salz wurde nach dem Trocknen in einer Platinschale geschmolzen. Es stellte ein schönes, klares, an der Luft zerfliefsliches Glas dar. Behufs der Analyse wurde es in Wasser gelöst und mit neutralem essigsaurem Bleioxyd

versetzt, wodurch alle Phosphorsäure an Bleioxyd gebunden niederfiel. Die abfiltrirte Lösung wurde unter Zusatz von Schwefelsäure eingeraucht und das schwefelsaure Natron bestimmt.

I. 1,2534 Grm. Salz gaben 0,857 Grm. schwefelsaures Natron; entsprechend 29,9 pC. Natron.

II. 3,6128 Grm. Salz gaben 2,482 Grm. schwefelsaures Natron; entsprechend 30,1 pC. Natron.

Gleichen Aequivalenten Phosphorsäure und Natron entspricht ein Procentgehalt von 30,4 Natron.

Durch die Einwirkung des Chlors wurde also die Hälfte des Natrons entzogen, während die Säure in die einbasische Modification überging.

Erwärmt man eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron mit Salmiak, so wird Ammoniak ausgetrieben; allein hier konnte sich kein metaphosphorsaures Salz gebildet haben, indem dieses, mit Wasser erwärmt, bekanntlich in pyrophosphorsaures und dieses endlich in dreibasisches Salz übergeht.

Ueber Oxydation;

von *P. C. Boudault.*

Nachdem der Verf. die bis jetzt bekannten Oxydationsmittel abgehandelt, über die Unterscheidung der Oxydation von der Verbrennung gesprochen, die Wirkung des Sauerstoffs auf organische Körper in vier Klassen getheilt und noch einige Bemerkungen über die Oxydation anorganischer Körper gemacht hat, geht er zur Oxydation durch Cyan, eines sich auch in dieser Beziehung den Haloïden anreihenden Körpers, über.

Oxydation durch Cyan. — Bei dem Zusammenbringen von Cyan mit Alkalien entstehen den durch Chlor erhaltenen ganz analoge Producte. Mit Kali zusammengebracht, entsteht Cyankalium und cyansaures Kali.

Es handelte sich nun noch darum, zu finden, ob das Cyan im Stande sey, wie das Chlor, durch Zersetzung von Wasser und Alkalien, bei Gegenwart von gewissen andern Körpern, letztere zu oxydiren. Die leichte Zersetzbarkeit des Cyans, bei Gegenwart von Wasser, war bei diesen Versuchen ein Hindernifs, welches zuerst beseitigt werden mufste. Man mufste eine Verbindung substituiren, welche das Cyan nur locker gebunden, in einem leichter zur Wirkung gelangenden Zustande enthielt. Eine solche Verbindung glaubte der Verfasser in dem Ferridcyankalium gefunden zu haben. Die leichte Zersetzbarkeit dieses Salzes und die bei der Zersetzung entstehenden Producte, schienen seine Wahl zu rechtfertigen.

Aetzkali mit Ferridcyankalium zusammengebracht, bewirkte keine Veränderung, selbst nicht nach langer Zeit, nur beim Kochen der concentrirten Flüssigkeit schied sich Eisenoxyd unter Bildung von Ferrocyankalium und Cyankalium aus. Brachte man aber einen der Sauerstoffaufnahme fähigen Körper hinzu, z. B. Bleioxyd, so fand eine Oxydation Statt, beim Erhitzen der Flüssigkeit bildete sich braunes Bleihyperoxyd. Die Flüssigkeit enthielt nur noch Ferrocyankalium.

Bringt man ein Manganoxydulsalz oder bei Abschlufs der Luft gefälltes Manganoxydul mit Ferridcyankalium und Kali zusammen, so erhält man sogleich bei gewöhnlicher Temperatur einen Niederschlag von Manganhyperoxyd. Die Flüssigkeit enthält Ferrocyankalium. Mit grofsen Quantitäten Kali erhielt der Verfasser krystallisirtes Hyperoxyd. Wendet man anstatt eines Ueberschusses von Ferridcyankalium einen Ueberschufs des Manganoxydulsalzes, immer aber bei Gegenwart von viel Kali an, so kann man einen rothbraunen Niederschlag erhalten, welcher

wahrscheinlich Manganoxyduloxyd ist. Der Niederschlag ist noch nicht analysirt.

Nickeloxyd scheint nicht höher oxydirt zu werden; ebenso Kobaltoxyd, doch tritt bei letzterem ein Moment ein, wo es oxydirt scheint, wahrscheinlich aber durch das gebildete Ferrocyankalium wieder reducirt wird.

Das Bleioxyd bietet die schönsten Reactionen dar. Bei der Siedhitze erhält man aus einem Bleioxydsalze oder aus Bleioxyd in alkalischer Lösung, braunes Bleisuperoxyd. Letzteres fällt fast immer in krystallinischem Zustande nieder.

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Bleioxyd und gelinder Erwärmung, erhielt der Verfasser mehrmals Minium.

Ferridcyankupfer oder Kupferoxyd mit Ferridcyankalium und Kali, giebt einen schwarzen Niederschlag und Ferrocyankalium. Zinnoxydulsalze werden durch Ferridcyankalium ebenfalls höher oxydirt. Der Verfasser untersuchte den entstehenden Niederschlag nicht, glaubt jedoch, dafs es das von Frémy entdeckte zinnsaure Zinnoxydul sey.

Eine Auflösung von Chromoxyd in Kali verwandelt sich bei Behandlung mit Ferridcyankalium in der Siedhitze in chromsaures Kali, ein Beweis der energischen Wirkung des neuen Oxydationsmittels, da es bis jetzt nicht gelungen war, das chromsaure Kali auf nassem Wege darzustellen.

Gold und Silberoxyd erleiden durch Ferridcyankalium und Kali, bei gewöhnlicher Temperatur, keine Veränderung; bei einer der Siedhitze nahen Temperatur schlägt sich Eisenoxyd nieder und die Flüssigkeit enthält dann Ferrocyankalium und eine Lösung des entsprechenden Cyanmetalls in Cyankalium.

Schwefel kann ebenfalls zu Schwefelsäure oxydirt werden.

Gewisse Säuren können sowohl im freien als gebundenen Zustande höher oxydirt werden. Die phosphorige Säure, die löslichen unterphosphorigsauren Salze werden in phosphorsaure Salze verwandelt.

Schweflige Säure giebt Schwefelsäure, die schwefligsauren Salze geben schwefelsaure Oxalsäure, und die oxalsauren Salze geben fast augenblicklich kohlensaure Salze.

Die Erklärung dieser Erscheinungen gründet sich auf die leichte Zersetzbarkeit des in dem Ferridcyankalium an Cyankalium gebundenen Eisencyanids. Sobald sich letzteres von ersterem getrennt hat, tritt es als eine Quelle von Cyan auf, worin denn seine Wirksamkeit besteht.

Die folgende Formel wird diefs versinnlichen:

$$Cy_6\ Fe_2 + Cy_6\ K_3 = Cy_2\ Fe_2 + Cy_3\ K_3 + Cy.$$

Bei Gegenwart von Bleioxyd und Kali erhält man:

$$Cy_2\ Fe_2\ Cy_6\ K_3 + Cy + KO + PbO$$
$$= Cy_2\ Fe_2\ Cy_3\ K_3 + CyK + PbO_2$$
$$= 2\ Cy\ Fe\ Cy_2\ K_2 + PbO_2.$$

Nach dieser Formel erhält man also auf 1 Aeq. Bleihyperoxyd 2 Aeq. Ferrocyankalium, wie es in der That der Fall ist.

Das Ferridcyankalium, welches der Verfasser in diesem Falle als Ferrocyankalium minus Kalium mit freiem Cyan betrachtet, ist demnach ein Vertreter des Cyans.

Ueber die Wirkung der Kohle auf Metallsalze und einige vegetabilische Stoffe;

von *Fr. Weppen.*

Obwohl über die Eigenschaft der Kohle, gewisse Stoffe aus ihren Auflösungen zu fällen, schon mancherlei Erfahrungen vorliegen, so schien mir doch dieser Gegenstand noch nicht erschöpft und eine Fortsetzung darauf bezüglicher Versuche nicht überflüssig.

"Ich stellte mir zuerst die Frage, ob eine Kohle, welche zur Fällung eines Metalls bereits gedient hat und damit gleichsam gesättigt ist, auch noch zur Fällung eines andern dienen könne, auch wenn man eine andere Reihenfolge beobachte, als die, in welcher ein Metall das andere niederzuschlagen pflegt.

Es wurden demnach 200 Gran einer zur Fällung von Sublimat gebrauchten Kohle mit einer Auflösung von 5 Gran schwefelsaurem Kupfer in 2½ Unze Wasser geschüttelt. Die Reaction auf Kupfer mit Schwefelwasserstoff war bald sehr gering, das meiste Kupfer war gefällt, der Rest fiel nieder, nachdem der Flüssigkeit einige Tropfen Aetzammoniak zugesetzt worden.

Die Kohle wurde ausgewaschen, getrocknet und mit einer Auflösung von 3 Gran schwefelsaurem Eisenoxydul geschüttelt. Als nach einiger Zeit keine Reaction mit Kaliumeisencyanid in der abfiltrirten Flüssigkeit sich mehr zeigte, wurden ferner 2 Gran schwefelsaures Eisenoxydul zugesetzt. Auf diese Weise konnten nahezu 11 Gran des Salzes durch die Kohle zersetzt werden.

Diese Versuche bejahen demnach die oben gestellte Frage. Es liefs sich erwarten, dafs die Fällung der Metalle rasch erfolgen würde, wenn man die oben befolgte Succession von Quecksilber, Kupfer und Eisen umkehrte. So schlug denn auch die Kohle, welche in dem letzten Versuche zur Fällung des schwefelsauren Eisenoxyduls gedient hatte, aus einer Auflösung von 4 Gran schwefelsaurem Kupferoxyd, welche nach und nach zugesetzt wurde, das Kupfer bis auf ein Geringes viel schneller nieder, als es sonst gefällt zu werden pflegt und die darnach ausgewaschene Kohle wirkte kräftig auf eine Sublimatlösung, obwohl sie bei Beginn der Versuche schon ganz mit Quecksilber gesättigt war. Diese quecksilberhaltige Kohle wirkte nun aber auch auffallender Weise wieder auf schwefelsaures Eisenoxydul, von welchem wiederum beinahe 3 Gran niedergeschlagen wurden.

Um zu sehen, ob, wenn eine Doppelzersetzung in der Kohle vorginge, sich das neu entstandene Salz in Auflösung befinde, wurden 40 Gran Knochenkohle mit 10 Gran schwefelsaurem Eisenoxydul mehrere Tage in Berührung gelassen, bis die Wirkung beendigt zu seyn schien, dann filtrirt, gewaschen, getrocknet und mit einer Lösung von 10 Gran Chlorbarium geschüttelt. In der Kälte ging kein Eisen in die Auflösung, wurde aber gekocht, so gab die filtrirte Flüssigkeit eine, obwohl nur geringe Reaction mit Kaliumeisencyanid.

Da unter Mitwirkung von Kohle Schwefelwasserstoff und Sauerstoff sich der Art zersetzen, dafs Schwefel in der Kohle ausgeschieden wird, so liefs sich vermuthen, dafs Kohle auch andere Reactionen begünstige. Kohlensäure schlägt aus Barytsalzen den Baryt, Schwefelwasserstoff aus Zink und Eisensalzen das Zinn und Eisen nicht nieder, es war die Frage, ob diese Fällungen unter Mitwirkung von Kohle nicht Statt finden würden. Demnach wurde Kohlensäuregas mit Knochenkohle geschüttelt und letztere dann mit einer sehr verdünnten Auflösung von Chlorbarium übergossen. Der Barytgehalt liefs sich daraus in dieser Weise nicht merklich vermindern. Eben so wenig gelang es, durch eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Kohle, Zink und Eisensalze zu zersetzen. Auch salpetersaures Silber wurde von Wasserstoffgas nicht zersetzt, wenn man letzteres in eine Auflösung desselben leitete, in welcher Knochenkohle aufgeschlämmt war, obwohl sich im Kreise der galvanischen Batterie durch Wasserstoffgas reducirtes Silber auf die zum Pole dienende Kohle niederschlagen soll.

Nach früheren Versuchen ist es bekannt, dafs die Kohle auch eine Reihe organischer Stoffe, namentlich Bitterstoffe, aus ihren Auflösungen niederschlägt. Dahingegen scheint sie auf Salze mit alkalischer Basis nicht zu wirken. Sie könnte daher zur Abscheidung der Letztern aus den vegetabilischen Extracten dienen, was besonders interessant wäre, wo es sich um Nach-

weisung von Salzen mit gewissen, eigenthümlichen organischen Säuren handelte. Auch hierüber habe ich einige Versuche angestellt.

Zwei Unzen Knochenkohle wurden mit einer Auflösung von sechs Drachmen Wermuthextract in destillirtem Wasser digerirt. Sobald die Flüssigkeit ihre Bitterkeit verloren hatte, wurde filtrirt und abgedampft. Es blieb eine sauer schmeckende und reagirende bräunliche Salzmasse zurück, aus der man durch Abspülen mit Wasser reinere Krystalle absondern konnte. Chlor, Schwefelsäure und Kali liefsen sich leicht darin nachweisen, überdiefs aber gab die Auflösung, mit Aetzammoniak übersättigt und dann zur Vertreibung des Ueberschusses gekocht, mit einer neutralen Eisenchloridlösung einen Niederschlag. Diefs weist auf Bernsteinsäure hin, welche nach Zwenger sich als saures Kalisalz im Wermuth finden soll.

Auch mit Extr. fumariae und Cardui benedicti wurden ähnliche Versuche gemacht, dabei jedoch statt der mit Salzsäure gereinigten Knochenkohle gewöhnliches Beinschwarz angewendet. In den salzigen Rückständen, in denen sich mehr oder minder gefärbte Krystalle zeigten, waren ebenfalls Chlor, Schwefelsäure, Kali, sowie auch etwas Kalk nachweisbar. Von Extr. gentianae blieb ein Vogelleim ähnlicher Rückstand.

Die Auflösungen der bittern Extracte werden gewöhnlich eher entfärbt, als sie ihre Bitterkeit verlieren. Ebenso auch die bittern weingeistigen Auszüge mehrerer Pflanzen. Diefs veranlafste mich, zu versuchen, ob nicht aus einer concentrirten Wermuthtinctur sich das Wermuthbitter rein und ungefärbt durch Kohle darstellen liefse. Nachdem die sehr schön grün gefärbte Tinctur aus 6 Unzen Wermuth mit 24 Unzen Alkohol durch Beinschwarz entfärbt worden, wurde die bittere Flüssigkeit filtrirt und der gröfste Theil des Alkohols abdestillirt. Weiter abgedampft, setzte sich daraus eine bräunliche, ölig-harzige Substanz

ab, in welcher man hier und da Krystalle wahrnahm. Letztere liefsen sich mit Wasser ausziehen. Sie bestanden aus Chlorkalium mit etwas schwefelsaurem Kali, so weit dasselbe in Alkohol löslich ist. Die zurückgebliebene braune, harzige Substanz wurde nun wieder in etwas Alkohol gelöst, der dadurch eine unerträgliche Bitterkeit erhielt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es setzten sich zunächst weifse Flocken aus der braunen Flüssigkeit ab, als aber die Verdunstung weiter fortschritt, kam das braune Harz wieder zum Vorschein, welches sich mit den Flocken vermischte.

Wird die Kohle, welche zur Entfärbung der grünen Wermuthtinctur gedient hat, mit Alkohol ausgekocht, so färbt sich dieser nur sehr wenig, aber er wird intensiv bitter, zum Beweise, dafs mit dem Farbstoffe auch schon Bitterstoff gefällt worden, und beim Abdampfen des Alkohols erhält man in geringer Menge sehr bitter schmeckende, fast ganz weifse Flocken. Wenn man nun auch wohl auf diese Weise zur Reindarstellung des Wermuthbitters gelangen könnte, so ist doch die Methode ihrer geringen Ausbeute wegen nicht vortheilhaft.

Aus der Kohle, welche zur Fällung des Extr. gentianae gedient hat, läfst sich durch Kochen mit Alkohol und Aether fast nichts ausziehen. Behandelt man dieselbe aber mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, so färbt sich diese schön gelb. Dampft man ab, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und darnach mit Alkohol, so erhält man einen Niederschlag von Glaubersalz und eine goldgelbe Tinctur, welche gar nicht bitter schmeckt, woraus sich aber beim langsamen Verdunsten auch keine Krystalle von Gentiana abscheiden lassen.

Ueber die Gährung des Weins in offenen Gefäfsen,

von Dr. *G. Crasso.*

(Briefliche Mittheilung vom 17. Mai.)

In Folge der im Januarhefte Ihrer geschätzten Annalen befindlichen Abhandlung über Weingährung, fühle ich mich gedrungen, Ihnen einige Thatsachen über die practische Ausführung der von Ihnen vorgeschlagenen neuen Gährungsmethode für den Weifswein mitzutheilen und zu jeglicher Benutzung zu überlassen. Es würde mir durchaus nicht beigekommen seyn, die von mir befolgte Verfahrungsweise der Oeffentlichkeit zu übergeben, wenn ich nicht befürchten müfste, dafs durch die Notizen des „tüchtigen Kämpen" aus Baiern mancher Weinproducent abgehalten werden möchte, weitere Versuche darüber anzustellen.

Ueberzeugt von der grofsen Wichtigkeit, welche die genaue Erforschung des Einflusses der Luft auf die Gährung des Weins in offnen Gefäfsen haben mufs, und um die Richtigkeit der theoretischen Ansichten einer Prüfung zu unterwerfen, habe ich im vergangenen Herbste drei vergleichende Versuche mit Most, welcher auf einem und demselben Grundstücke erbaut worden war, unternommen.

Der *erste*, oder Versuch I, wurde mit blauen Trauben zur Rothweinbereitung angesetzt.

Der *zweite*, Versuch II, mit gekeltertem, aus einem Gemenge von blauen und weifsen Trauben erhaltenem Moste, diente als eigentlicher Prüfungsversuch.

Der *dritte*, Versuch III, mit ganz gleichem Moste, wie bei Versuch II, galt, nach der gewöhnlichen Gährungsweise des Weifsweins angestellt, als Gegenversuch.

Sämmtliche drei Versuchsgefäfse befanden sich während des Verlaufes der Gährung in einem und demselben Raume bei einer Temperatur von ziemlich 9 pC. Die Füllung geschah gleichzeitig am 23. October und die weitere Behandlung auf folgende Weise:

Zu Versuch I wurden 10 Eimer Saft, vermischt *mit den Hülsen der abgestielten Beeren*, verwendet. Als Gährungsgefäfs diente ein auf's Hohe gestelltes Stückfafs (Rheinisches Gebinde, 16 Eimer haltend), dessen oberer, vorher herausgenommener Boden zum Zudecken des Fasses während der Gährung benutzt wurde. Nachdem sich am 25. October die ersten Spuren der Gährung gezeigt hatten, so wurde von nun an das Gemenge dreimal des Tages mit dem gewöhnlichen Rothweinrührer umgestochen und tüchtig durcheinander gearbeitet. Am 30. October stand die Gährung auf ihrem Höhepunkte und nahm von diesem Tage an allmälig ab, bis am 6. November der Procefs als beendet angesehen und zum Auspressen des neuen Weines geschritten werden konnte. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dafs mit der allmäligen Verminderung der Gährung auch mit dem Umrühren nachgelassen worden ist, so dafs es zuletzt nur noch einmal des Tages unternommen wurde.

Der erhaltene Rothwein wurde wie gewöhnlich auf die entsprechenden Gefäfse gefüllt und anfangs locker, später aber fest zugespundet.

Eine am 6. December herausgenommene Probe fand man vollkommen klar und von hinreichend dunkler Farbe. 500 Grm. davon der Destillation unterworfen, gaben 262,5 Grm. Flüssigkeit von 0,989 specifischem Gewicht bei + 16° R., woraus sich ein Spiritusgehalt von 11,5 pC. für den Wein berechnet.

Bei Versuch II wurden 7 Eimer Most auf einem halben Stückfasse, 8 Eimer haltend, zur Gährung angesetzt. Das Fafs war zuvor auf's Hohe gestellt und ebenfalls nach dem Einfüllen des Mostes mit dem herausgenommenen Boden bedeckt worden. Um

hierbei die über der Flüssigkeit befindliche Luftschicht möglichst oft zu wechseln und zu erneuern, wurde dieselbe anfangs dreimal, bei abnehmender Gährung aber nur zweimal des Tages mit der Beerkrücke tüchtig umgerührt. Auch hier fing die Gährung am 25. October an, sie stieg alsdann bis zum 31. October und nahm hierauf allmälig ab, bis am 6. November die Flüssigkeit völlig ruhig erschien, sich zu klären anfing und nur sehr selten noch einzelne, gröfsere Blasen aus der zu Boden gesunkenen Hefe aufstiegen. Da hieraus auf Beendigung der Gährung geschlossen werden konnte, so wurde der erhaltene Wein sofort auf ein durchaus ungeschwefeltes Lagergefäfs gefüllt und dasselbe anfangs ganz locker, sodann aber fest gespündet. Eine weitere Gasentwickelung war nicht mehr zu bemerken.

Am 6. December wurde eine Probe herausgehoben, sie war sehr trübe. Am 21. December fand man den Wein bedeutend heller, und am 25. Januar 1846 war er so völlig klar, dafs zum ersten Umfüllen desselben geschritten werden konnte.

Die Farbe fand man eben so hell und licht, wie sie in der Regel bei gut bereiteten Weifsweinen zu seyn pflegt.

Der Spiritusgehalt wurde auf dieselbe Weise, wie bei Versuch I ermittelt, und es gaben 500 Grm. Wein 262,5 Grm. Destillat von 0,967 specifischem Gewicht bei + 16° R.; diefs entspricht einem Gehalt von 12 pC. reinem Spiritus für den Wein.

Was den Geschmack des Weines betrifft, so läfst sich zur Zeit ein gegründetes Urtheil darüber noch nicht abgeben, da man füglich nicht verlangen kann, dafs er nach nur kaum vollendeter Gährung auch schon vollkommen trinkbar seyn sollte. Nur so viel erlaube ich mir hinzuzufügen, dafs ihn ein gegen diese Methode eingenommener Küfer, von reinerem Geschmacke fand, als den Wein aus Versuch III. Ein anderer erfahrener Weinkenner meinte, dafs er älter schmeckte, als der andere Wein.

In Versuch III wurden ferner 6 Eimer desselben Mostes, wie bei Versuch II, in einem eben so viel fassendem Gefäfse nach der bis jetzt gewöhnlichen Weise der Gährung überlassen.

Das eingeschwefelte Fafs wird nämlich hierbei bis ziemlich spundvoll mit dem Moste angefüllt und das Spundloch hierauf locker bedeckt.

Die Gährung trat hier am 8. November ein, sie stieg sehr langsam und nahm in demselben Grade wieder ab, so dafs sie erst am 10. December als beendet angesehen werden konnte.

Eine am 20. December gehobene Probe ergab den Wein als völlig klar. Er wurde später mit den aus Versuch I und II erhaltenen Weinen an einem Tage zum ersten Male gezogen. 500 Grm. dieses Weines gaben 262,5 Grm. Destillat von 0,967 specifischem Gewicht bei + 16° R., hieraus ergiebt sich ein, dem Wein aus Versuch II ganz gleicher, Gehalt von 12 pC. Spiritus für den Wein.

Aus diesen Versuchen lassen sich nun bis jetzt folgende Resultate als unzweifelhaft hervorheben :

Der Most von I fing am dritten Tage nach seiner Füllung an zu gähren, hatte die Gährung in dreizehn Tagen überstanden und der junge Wein war nach 34 Tagen völlig klar.

Der Most von II fing die Gährung an demselben Tage an und hatte sie in derselben Zeit beendet wie bei I. Das Absetzen von Hefe dauerte ungestört fort, bis circa zum dreifsigsten Tage. Der junge Wein entsprach im Allgemeinen den Erwartungen, die man an einen so mittleren Jahrgang, wie der 45ger ist, nur immer machen kann. Die Farbe ist untadelhaft und der Geschmack reiner, als der des nach der alten Weise abgegohrenen Weines.

Der Most aus Versuch III fing dagegen, wegen des Schwefelns, erst am sechszehnten Tage nach seiner Füllung an zu gähren. Die Gährung selbst aber dauerte hier 33 Tage, während jedoch bis zur völligen Klärung nur zehn Tage nöthig waren.

Der Spiritusgehalt beider Weifsweine wurde als völlig gleich und nur der des Rothweines unerheblich geringer gefunden, was jedenfalls darin zu suchen ist, dafs letzterer erst als völlig abgegohrener Wein ausgepreßt wird.

Soweit diese meine ersten Versuche. Zunächst ist nun durch die Erfahrung zu ermitteln, wie lange Zeit der neue Wein nach vollendeter Gährung in dem weiten Gährbottige verbleiben kann und darf. Ich habe absichtlich die möglichst kürzeste Zeit gewählt, um Schimmelbildung, die bei jungen und leichten Weinen sehr schnell nach der Gährung einzutreten pflegt, wenn man sie der Atmosphäre aussetzt, zu vermeiden.

Mineralanalysen;

mitgetheilt von Dr. *Otto Bernhard Kühn*,
Prof. der theoretischen Chemie in Leipzig.

1. *Bitterspath.*

Da zwei Herren, welche in meinem Laboratorium mit der Analyse von Bitterspath von Bilin (so nach der Etiquette des Mineralienhändlers!) beschäftigt waren, sehr übereinstimmende Resultate erhalten hatten, ob sie gleich nichts von einander wufsten, diese Resultate aber von einer Analyse Rammelsberg's, die auch mit einem Bitterspathe von Bilin angestellt worden war, bedeutend abwichen, so mufste ich mich veranlafst fühlen, die Analyse selbst zu wiederholen. Diese Arbeit bestimmte mich, alle Bitterkalke, welche mir zu Gebote standen, zu untersuchen, um so mehr, als die kleinen Verhältnisse, zu denen ich verurtheilt bin, eine solche Untersuchung allenfalls zulassen.

1) *Tharandit* (laut Etiquette) gab von 1,083 : Eisenoxyd 0,031, kohlensauren Kalk 0,593 und schwefelsaure Magnesia 0,647. Den Gang der Analyse übersieht man hiernach schon ganz deutlich. Gangart ward sogleich zur Bequemlichkeit des Lesers abgezogen. Die vom Eisenoxyd und oxalsaurem Kalke abfiltrirte Flüssigkeit ward abgedampft und der Rückstand, nach Vertreibung der entstandenen Ammoniaksalze, mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht. Mangan habe ich nur kleine Mengen gefunden; sie waren immer ohne Einfluſs auf die Berechnung und sind im Eisen mit begriffen worden, ein Verfahren, daſs bei derartigen Mineralien gewiſs zu entschuldigen ist. Aus obigen Zahlen berechnen sich :

Kohlensaurer Kalk	54,76
Kohlensaure Magnesia . .	42,10
Kohlensaures Eisenoxydul .	4,19
	101,05.

2) *Bitterspath*, angeblich von Dohraburg in Tyrol, in grünem Talk sitzend, gab von 1,375 : schwefelsauren Kalk 1,013 (der erhaltene oxalsaure Kalk ward mit Schwefelsäure befeuchtet geglüht), 0,868 schwefelsaure Magnesia und 0,038 Eisenoxyd. Hieraus berechnet sich :

CaO	30,65	verbindet sich	mit	CO_2	23,85
MgO	21,46	„	„	„	23,02
FeO	2,25	„	„	„	1,48
CO_2	46,91				48,35.
	101,37.				

Die Kohlensäure ward im gewöhnlichen Kaliapparat aufgefangen. Offenbar rührt der Ueberschuſs der nach den Basen berechneten Kohlensäure über den Befund im Versuche davon her, daſs das Muttergestein, welches mit aller Mühe nicht ganz sich entfernen lieſs, von der Salzsäure angegriffen wurde; die Talkschuppen waren nach dem Glühen weiſs.

3) „*Braunspath* auf Quarz von Schneeberg.“ Die beim Auflösen sich entwickelnde Kohlensäure, in Aetzkali aufgefangen, betrug 44,42 pC. (0,799 von 1,799); das Eisenoxyd 0,158 und reducirte sich bei nochmaliger Auflösung und Fällung auf 0,154; der kohlensaure Kalk = 0,947, löst sich in verdünnter Salpetersäure bis auf 0,004 Manganoxyd auf; die abfiltrirte Flüssigkeit war, mit Schwefelwasserstoffammoniak versetzt, auch nach zwei Tagen völlig unverändert geblieben; die schwefelsaure Magnesia wog 0,916, löste sich so gut wie vollständig auf und blieb mit Schwefelwasserstoffammoniak ebenfalls ganz unverändert. Hiernach ist also die Zusammensetzung:

CaO	29,48	verbindet sich mit		23,16
MgO	17,31	„	„	18,49
FeO	7,70	„	„	4,71
MnO	0,21	„	„	0,13
CO_2	44,42			48,49.
	99,12.			

Ein zweites Exempel gab CaO 29,42, MgO 18,06 FeO 6,30.

4) *Bitterspath*, nach der Etiquette von *Kolosoruck bei Bilin*, von stänglicher Absonderung und bräunlichweifser Farbe, gab von 1,031: Eisenoxyd 0,039, kohlensauren Kalk 0,885 und 0,152 schwefelsaure Magnesia, woraus sich berechnet:

CaO	CO_2	85,84
MgO	CO_2	10,39
FeO	CO_2	5,53
		101,76.

Der Gewichtsüberschufs rührt offenbar daher, dafs das ganze gefundene Eisen und Manganoxyd zu kohlensaurem Oxydul berechnet ist, obgleich die Farbe doch eine Portion Oxyd sehr bestimmt annehmen läfst.

5 — 6) Auffallend war mir eine kleine Stufe meiner Sammlung mit der Aufschrift: „Bitterspath aus Böhmen,“ welche eine

dünne gekrümmte Platte von etwa drei Linien Dicke bildet, mit einer Seite offenbar angesessen hat, auf der andern ganz mit lichtbräunlichen Spitzen, Ecken des Rhomboëders, bedeckt ist und auf dem Bruche zwei scharf gesonderte Lagen von gleicher Dicke zeigt, von denen die obere stängliche Absonderung, weifse Farbe und Glasglanz, die untere aber undeutlich krystallinisches Gefüge, bräunlich weifse Farbe und Wachsglanz besitzt; beide lassen sich leicht von einander absondern, und es zeigt die untere eine unebene, in flachen, nadelkopfgrofsen Kugelsegmenten erhobene Oberfläche, die untere Fläche aber der oberen Lage ist dieser Oberfläche vollkommen nachgeformt, soweit es die stark krystallinische Textur zugelassen hat. Die obere Lage gab von 1,912 : Eisenoxyd 0,082, kohlensauren Kalk 1,172 und schwefelsaure Magnesia 0,801; die untere von 1,314 für dieselben drei Körper : 0,038 1,020 0,336.

Daraus berechnet sich für :

	5) Obere Lage.	6) Untere Lage.
CaO CO_2	61,30	77,63
MgO „	32,20	18,77
FeO „	6,27	3,67.

Die Formeln für alle diese Körper sind, wenn der Einfachheit wegen das Eisensalz als Ersatz für die kohlensaure Magnesia betrachtet und solcher Gestalt eliminirt wird, folgendermafsen zusammenzustellen :

1) 2) 3) $(CaO\ CO_2) + (MgO\ CO_2)$
5) $1\frac{1}{2}(CaO\ CO_2) + (MgO\ CO_2)$
6) $3\ (CaO\ CO_2) + (MgO\ CO_2)$
4) $5\ (CaO\ CO_2) + (MgO\ CO_2)$.

Diesen Verhältnissen der beiden Hauptbestandtheile im Bitterkalke lassen sich folgende beifügen. Für den Gurhofian und einen Bitterkalk von Hall pafst nach den Analysen von Klaproth am besten die Formel :

$$2\ (CaO\ CO_2) + (MgO\ CO_2),$$

für denjenigen von Tuberg ebenfalls nach Klaproth:

$$2\frac{1}{2}\ (CaO\ CO_2) + (MgO\ CO_2).$$

Die procentischen Werthe ergeben sich hiernach, wie folgt:

1 Aeq. kohlensaure Magnesia, verbunden mit

	n. Rechn.	n. Experim.
1 Aeq. CaO CO_2	= 54,23	54,76
		54,50
$1\frac{1}{2}$ „ „ „	= 64,00	63,89 (63,875)
2 „ „ „	= 70,33	70,5
$2\frac{1}{2}$ „ „ „	= 74,77	(73)
3 „ „ „	= 78,05	77,63
5 „ „ „	= 85,56	85,84.

Die erste Parenthese enthält die von Wackenroder bei der Analyse des Dolomits von Liebenstein gefundene Gröfse, die anderen die von Klaproth. Die oben erwähnte Analyse Rammelsberg's von einem Bitterkalke (Miemit) von Kolozoruk bei Bilin, hat folgende Zahlen geliefert:

CaO CO_2 61,00, MgO CO_2 36,53 FeO CO_2 2,74.

Schlägt man auch hier das Eisensalz zu dem der Magnesia, so bekommt man sehr scharf:

$$4\ (CaO\ CO_2) + 3\ (MgO\ CO_2);$$

denn die darnach berechneten Procente sind:

60,8 36,3 2,9.

Rechnet man aber das Eisensalz zu Kalk, so bekommt man, jedoch nur annäherungsweise, die Formel:

$$1\frac{1}{2}\ (CaO\ CO_2) + (MgO\ CO_2).$$

Es mufs also die erste Formel beibehalten werden, wenn sie auch die obige Reihe unterbricht. Zwischen diesen Bitterkalken und dem Conit ist noch eine ziemliche Kluft zu bemerken, indem seine Formel bekanntlich ist:

$$(CaO\ CO_2) + 3\ (MgO\ CO_2).$$

Auch hier giebt die Formel nur ein genügendes Rechnungs-

resultat, wenn das gefundene Eisensalz dem der Magnesia zugelegt wird. Die Analyse John's ist durch Zerlegungen, die ich in meinem Laboratorium habe anstellen lassen, im Allgemeinen bestätigt worden.

2. *Kerolith.*

Ehe ich die mit diesem und den folgenden Mineralien angestellten Untersuchungen mittheile, mufs ich im Allgemeinen vorausschicken, dafs ich die früher von Andern öffentlich aufgestellte und in meiner Stöchiometrie hinreichend begründete Ansicht von der Zusammensetzung der Kieselsäure hier festhalte, und um so eher solches wagen darf, als glücklicher Weise L. Gmelin seinen gewichtigen Beifall ihr geschenkt, dieselbe sogar in sein Handbuch neuerdings aufgenommen hat. Allein es ist noch eine schwere Aufgabe übrig, nämlich über die verschiedenen Verbindungen der Silicate untereinander zu wissenschaftlichen Principien zu gelangen! —

Vom *schlesischen* Kerolith haben wir nur eine Analyse von Maak, unter der Leitung Pfaff's angestellt; es sind 12,2 pC. Alaunerde darin gefunden worden. Die in meinem Laboratorium mit analytischer Chemie beschäftigten jungen Leute konnten jedoch durchaus keine Alaunerde finden; ich habe die gemachten Angaben selbst geprüft und mufs sie bestätigen. Die besten Arbeiten meiner Praktikanten haben folgende Ergebnisse geliefert:

MgO	29,84	30,16	30,6	(31,26)
SiO_2	47,34	49,70	47,5	(46,96)
HO	21,04	19,09	20,0	(21,22).

Die parenthesirten Werthe sind die von mir gefundenen. Die daraus abgeleitete Formel ist:

$$MgO + SiO_2 + 1\frac{1}{2}\,HO,$$

woraus sich für die einzelnen Elemente folgende Procente berechnen: 31,74 47,46 20,80.

Das Mineral sitzt in Magnesiahydrat, und man mufs sich sehr vorsehen, dafs man davon nichts mit zur Analyse bekommt; diefs kann bei meinen Analysen trotz aller angewandten Sorgfalt Statt gehabt haben, da nur noch kleine Bruchstücke von dem Mineral übrig waren. Auf gehöriges Trocknen ist hinreichende Aufmerksamkeit verwandt worden; das bei 100° getrocknete Mineral ward geglüht. Zur weiteren Analyse war nur einfache Behandlung des Körpers mit concentrirter Schwefelsäure nöthig; der wässerige Auszug enthielt nur eine so geringe Menge von Eisen, dafs ich die Mühe nicht daran setzen mochte, dasselbe zu bestimmen, besonders da *für den gegebenen Fall* nichts darauf ankam. Die blendendweise Kieselsäure löste sich vollständig in kohlensaurem Natron auf.

Dieser Körper ist demnach wesentlich von dem *Töplitzer* Kerolith verschieden; die unter Rammelsberg's Augen angestellte Analyse ergab 2½ pC. Alaunerde, und die übrigen Bestandtheile: Magnesia mit Eisenoxydul, Kieselsäure, Wasser, berechnet Rammelsberg resp. zu 7, 6, 5 Aeq., welche Verhältnisse mehr zur Serpentinformel hinleiten.

3. *Metaxit.*

Auch von diesem Minerale sind in meinem Laboratorium mehrere Analysen angestellt worden. Die gelungensten Arbeiten haben folgende Resultate gehabt:

MgO	41,65	42,02		(41,00)	(40,60)
FeO	4,16	3,71	3,24	(2,20)	(2,34)
SiO_2	42,39	41,10	41,31	(43,48)	(44,48)
HO	12,75	13,77	13,08	(12,95)	(12,35).

Auch hier sind die parenthesirten Werthe die von mir gefundenen. Die Methode war die nämliche, wie die zur Zerlegung des Keroliths angewandte; das Mineralpulver ward einige Zeit lang einer Temperatur von 100° ausgesetzt, dann geglüht und darauf so lange, als er nöthig war, mit Schwefelsäure bis zum

Rauchen erhitzt. Ist das Mineralpulver nicht ganz fein zerrieben, welches Feinreiben im ungeglühten Zustande beinahe gar nicht sich ausführen läfst, so bleibt die Kieselsäure zwar rein, aber in kleinen Fragmenten von Fasern, also in der Structur des Minerals selbst zurück, so dafs es den Anschein hat, als wäre die Kieselsäure gar nicht chemisch gebunden; es ist diefs etwas Gleiches, wie bei dem sogenannten schillernden Asbeste von Reichenstein und anderen ähnlichen Mineralien. Zu bemerken hat man noch, dafs das Mineral in verschiedenen Portionen härter und rauher ist, als in anderen, und da sich an manchen Stellen dünne Anflüge, an andern äufserst dünne Aederchen einer weifsen Substanz zeigen, so bin ich geneigt, eine Einmengung von freier Kieselsäure oder wenigstens eines an Kieselsäure reicheren Körpers zu vermuthen, und davon den Ueberschufs von Kieselsäure in der II. Analyse abzuleiten.

Die nach den gefundenen Zahlen gebildete Formel ist :

empirisch : $1\frac{1}{2}$ MgO (+ FeO) + SiO_2 + HO,

rationell : 2 (MgO + SiO_2 + $\frac{1}{2}$ HO) + (MgO + HO),

oder (MgO + SiO_2) + (MgO + SiO_2 + HO) + (MgO + HO).

Die Berechnung giebt hiernach :

MgO 41,96 FeO 2,29 SiO_2 43,14 HO 12,61.

Delesse hat Metaxit wohl von demselben Fundorte analysirt und gefunden :

MgO 41,9 FeO 3,0 Al_2O_3 0,4 SiO_2 42,1 HO 13,6,

mit welchem Resultate das meinige ziemlich übereinstimmt.

Rammelsberg berechnet daraus, die Rechnung v. Kobell's verbessernd :

14 MgO mit FeO (44,08%), 9 SiO_2 (42,21%) und 10 HO (13,71%)

und kommt dadurch zu zwei gleich unhaltbaren Annahmen, nämlich zu der eines Silicats mit der Formel :

2 MgO + $1\frac{1}{2}$ SiO_2

und eines Bihydrates der Magnesia; unhaltbar sind die Annahmen, weil dafür zwei bedeutende Gründe fehlen : die Beobachtung

der angenommenen Körper in isolirtem Zustande oder in anderen Verbindungen und die Analogie mit andern Fällen (gleiche Silicate oder Hydrate anderer Oxyde). Das einfachste Verhältnifs, welches auch der Delesse'sche Versuch offenbart, ist ohne Zweifel das oben angeführte, also dasjenige im Serpentin, mit welchem der Metaxit auch zusammen vorkommt. Man könnte ihn faserigen Serpentin nennen.

4. *Gehlenit.*

Die auffallende Zusammensetzung dieses Minerals liefs mich wünschen, durch eigene Versuche mich von der Richtigkeit der Analysen von Fuchs und v. Kobell zu überzeugen. Ich hatte zwei Stücke, wovon das eine heller, fast olivenfarbig war, das andere dunkelschmutziggrün, etwa wie der Niederschlag, den Alkalien in einer an der Luft gestandenen Eisenoxydullauflösung hervorbringen; das letztere war frischer von Ansehen. Um den kohlensauren Kalk wegzubringen, welcher das Mineral ganz durchzog, übergofs ich das Pulver mit dem 10—15fachen Volumen Wasser, fügte tropfenweise Salzsäure zu und wartete nach jedem Zusatze, bis das Aufbrausen vorbei und die saure Reaction verschwunden war. Sowie diese Reaction einige Minuten, auch bei gehörigem Umrühren, unverändert blieb, gofs ich die Flüssigkeit rasch ab und wusch mit aufgegossenen *grofsen* Mengen von Wasser das Mineralpulver so rasch als möglich aus. Der Gehlenit ist sehr leicht durch Salpetersäure und durch Salzsäure zersetzbar, und schon nach einer Stunde zeigen sich die in einer mit 30 — 40 Theilen Wasser verdünnter Salzsäure belassenen Stücke nach dem Trocknen mit einem weifsen Beschlage überzogen. Von jedem meiner beiden Stücke von Gehlenit stellte ich zwei Analysen an und reinigte auf die angegebene Weise jede Probe besonders. Die Mittelwerthe je zweier Analysen sind folgende :

CaO	36,97	36,55
MgO	2,99	1,41
FeO	„	7,25
$Fe_2 O_3$	7,30	„
$Al_2 O_3$	17,79	19,00
SiO_2	30,47	29,52
HO	3,62	5,55
	99,14	99,28.

Da der erste Versuch mit dem zweiten Stücke 5,59 Wasser gab, so glaubte ich, das Mineral sey noch feucht gewesen, liefs daher die zweite Probe wohl acht Tage lang in einer Temperatur von mindestens 50°, höchstens 100° liegend, und erhielt sodann 5,55 Glühverlust. Ich kann demnach das mehrere Wasser im Vergleich mit dem ersten Stücke nicht mechanisch gebunden erachten. Die Differenz in den Mengen der Magnesia zwingt mich noch besonders hervorzuheben, dafs auf den geringen Gehalt der Magnesia, der häufig mit der Alaunerde durch Ammoniak präcipitirt wird, Rücksicht genommen, aber niemals Etwas davon bemerkt worden ist. Die Methode der Bestimmung der Magnesia ist folgende : nach Fällung der Alaunerde, des Eisenoxyds und des Kalkes ward die Flüssigkeit abgedampft der Rückstand geglüht und das Hinterbleibende mit Schwefelsäure angefeuchtet einer nochmaligen Glühung unterworfen. Das entstandene Sulphat löste sich vollständig in Wasser auf; die Flüssigkeit zeigte sich gegen Pflanzenfarben völlig neutral und ward mit Baryt versetzt; da der niederfallende schwefelsaure Baryt seinen resp. Mengen nach nur auf schwefelsaure Magnesia schliefsen liefs, so ward die Magnesia nach dem jetzt geltenden Atomgewicht aus dem geglühten Sulphat berechnet.

Beide Analysen lassen natürlich verschiedene Berechnungen zu, die jedoch zu einer und derselben Formel in der Hauptsache führen; nur der Wassergehalt macht eine Differenz :

CaO	30	840,0	36,95	20	560,0	36,40
MgO	3	61,8	2,72	1	20,6	1,34
FeO	3	108,0	4,75	3	108,0	7,02
Fe_2O_3	1	80,0	3,52	„	„	„
Al_2O_3	8	409,6	18,02	6	307,2	19,96
SiO_2	22½	603,0	30,49	15	462,0	30,02
HO	9	81,0	3,62	9	81,0	5,26
		2273,4	100,07.		1538,8	100,00.

Die daraus abgeleiteten Formeln sind :

4 (2 CaO + SiO_2) + (2 Al_2O_3 + SiO_2) + 2 HO.
$^1/_9$ MgO $^1/_9$ FeO. $^1/_9$ Fe_2O_3.

4 (2 CaO + SiO_2) + (2 Al_2O_3 + SiO_2) + 3 HO.
$^1/_{24}$ MgO $^1/_8$ FeO. $^1/_4$ Fe_2O_3.

Die Zerfällung des Eisens in der ersten Berechnung zu Oxyd und Oxydul wird man wohl durch das Ansehen des Minerals und durch die Formel hinreichend entschuldigt halten und der viel geringere Gehalt von Eisenoxyd, der in dem zweiten Stücke Gehlenit anzunehmen ist, stellt sich bei der Berechnung in der Alaunerde heraus.

So ungewöhnlich das Aluminiasilicat ist, was iher angenommen wird, so wenig läfst sich eine andere Vertheilung der Elemente rechtfertigen, und eben so wenig wird man daran denken können, die Alaunerde als Säure aufzuführen, besonders da hier jede sonstige Veranlassung dazu mangelt.

5. *Epidot.*

Die Zusammenstellung der Mineralien nach sogenannten mineralogischen Kennzeichen hat man immer durch chemische Analysen zu bestätigen gesucht. Unter Epidot hat man aber Körper vereinigt, deren vorhandene Analysen keineswegs ihre Vereinigung rechtfertigte; diefs hat recht klar Rammelsberg *)

*) Handwörterb. d. Min. II. Suppl. S. 49.

nachgewiesen, welcher die Sauerstoffmengen in den Oxydulen, den Oxyden und der Kieselsäure berechnet und die Verhältnisse derselben in fünf Zoisiten und im Pistazit von Arendal nach zwei Analysen folgendermafsen aufgeführt hat:

Sauerstoff in RO		R_2O_3	SiO_2
= 1	:	2,47	3,17
1	:	2,45	3,31
1	:	2,22	3,20
1	:	2,00	2,90
1	:	2,00	2,80
1	:	1,88	2,40
1	:	2,07	2,75.

Es war also interessant zu untersuchen, in welchen Gränzen die Verhältnisse der Bestandtheile unbeschadet der äufseren Form variiren möchten.

a) *Zoisit von Zwiesel.*

Die gröfste Schwierigkeit bei der Analyse dieses Körpers war das Aussuchen der reinen Stücke. Wenigstens die, von den mir zu Gebote stehenden Stufen, losgeschlagenen Proben waren bedeckt und hin und wieder durchzogen von kleinen Glimmerschüppchen, die ich oft nur mit der Loupe entdeckte. Die Zerlegung bietet nichts vom Gewöhnlichen Abweichendes dar. Das Ergebnifs war:

CaO	22,67		15	420	22,90
MgO	0,73	FeO	1	36	1,95
Fe_2O_3	6,19	Fe_2O_3	1	80	4,35
Al_2O_3	20,18		11	563,2	30,63
SiO_2	40,62		24	739,2	40,17
Glühverlust	0,42		»	»	»
	99,81.			1838,4	100,00.

Die grofse Abweichung in der Alaunerde hat ihren Grund in der Weglassung der Magnesia, welche offenbar etwas Eisen-

oxydul ersetzt; dieses aber würde als Eisenoxyd die Stelle von etwas Alaunerde vertreten. Die gefundenen 0,73 Magnesia würden solcher Gestalt mittelbar mit 0,91 Alaunerde äquilent seyn.

Die aus den einzelnen Elementen zu bildende Formel, die gleichnamigen Körper zusammengeführt, also :

16 RO, 12 R_2 O_3 + 24 SiO_2 = 4 RO, 3 R_2 O_3, 6 SiO_2,

ist nicht ganz so einfach, als man bisher angenommen hat. Da die Oxydule nicht wohl anders als in Semisilicaten zugegen seyn können, so bleiben für 3 Mg der Oxyde 4 Mg Kieselsäure übrig. Man könnte geneigt seyn, unter Zusatz von ½ Mg Kieselsäure ohne Weiteres Sesquisilicat anzunehmen; allein diefs läfst meine Analyse nicht zu; auch haben andere Analytiker ein gleiches Resultat wie ich gehabt. Bei der Annahme von lauter Sesquisilicat der Oxyde betrüge die Kieselsäure 42,25 pC. : *in einer Analyse, welche ich bekannt mache, darf ein solcher Fehler durchaus nicht vorausgesetzt werden.* Es bleibt also nichts übrig als anzunehmen, dafs in diesem Falle ⅓ der Oxyde nur in einem Monosilicate zugegen ist, was in gleicher Deutlichkeit auch anderwärts sich herausstellt. Die den Versuch wiedergebende Formel ist demnach :

2 (2 CaO + SiO_2) + 2 (Al_2 O_3 + 1½ SiO_2).
1/16 FeO. (Al_2 O_3 + SiO_2)
¼ Fe_2 O_3.

Allein man kann das Versuchsergebnifs anders auslegen. Da es nicht möglich ist, über den Oxydationsgrad des Eisens durch den Versuch etwas auszumachen, auch nicht im Entferntesten bekannt ist, wie die verschiedenen Eisensilicate — das halb- oder einfachsaure Oxydul und die verschiedenen Oxydsalze, für sich oder im Gemenge untereinander — gefärbt sind und wie andere Substanzen dadurch gefärbt werden, so mufs man auch andere Annahmen prüfen, und man hat hierbei fast keinen andern Führer oder Mafsstab, als den Grad der

Uebereinstimmung der Rechnung mit dem Versuche, sowie die Analogie mit andern Fällen. Wird also das Eisen blofs als Oxydul gesetzt, so geben die Berechnungen :

CaO mit MgO	23½	23,68	oder	23	22,89
FeO	4½	5,83	„	5	6,39
Al_2O_3	16	29,48	„	16	29,12
SiO_2	37	41,01	„	38	41,60
		100,00.			100,00

und die abgeleiteten Formeln wären :

$$7\,[(2\,CaO + SiO_2) + (Al_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}\,SiO_2)] + (Al_2O_3 + SiO_2)$$
$$\tfrac{9 \text{ oder } 10}{56}\,FeO \qquad \text{oder } (Al_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}SiO_2).$$

Nimmt man aber das Eisen blofs als Oxyd an, so ergiebt sich :

CaO, MgO	12	336	24,08
Fe_2O_3	1	80	5,73
Al_2O_3	8	409,6	29,35
SiO_2	18½	569,8	40,84
		1395,4	100,00

und die abgeleitete Formel wäre :

$$6\,(2\,CaO + SiO_2) + 7\,(Al_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}\,SiO_2) + 2\,(Al_2O_3 + SiO_2))$$
$$\text{⅑ } Fe_2O_3. \qquad \text{⅑ } Fe_2O_3.$$

Doch damit die Ungeschicklichkeit der Zusammensetzungsformel nicht etwa der Analyse zugeschoben werde, sollen von allen noch vorhandenen oder bekannten Analysen die von Geffken der gleichen Berechnung unterworfen werden. Der genannte Analytiker giebt an im Zoisit :

	vom Fichtelgebirge		vom Falltigl in Tyrol		Berechnung I.	
CaO	18,85		20,52	9½	266,0	19,00
MgO	„		4,75	2½	90,0	6,43
MnO	7,55		1,78			
FeO	4,24	Fe_2O_3	5,19	Fe_2O_3 1	80·0	5,71
Al_2O_3	29,83		28,94	8	409,6	29,26
SiO_2	40,03		40,74	18	555,4	39,60
	100,50.		101,92		1400,0	100,00.

Wenn ich auch einige Zweifel an der Richtigkeit der erstern Analyse zu unterdrücken nicht im Stande gewesen bin, so habe ich die Werthe doch berechnet und das Resultat unter I. aufgeführt. Die Berechnung der zweiten Analyse ist auf zweifache Weise ausgeführt worden :

II.					III.			
	CaO	13	364,0	20,16		15½	434,0	19,86
	MgO	4	82,4	4,56		4½	92,7	4,24
	MnO, FeO	3	108,0	5,98		1	36,0	1,65
					Fe_2O_3	1½	120,0	5,50
	Al_2O_3	10	512,0	28,36		12½	640,0	29,29
	SiO_2	24	739,2	40,94		28	862,4	39,47
			1805,6	100,00.			2185,1	100,00.

Und die drei Formeln sind :

I. $2(2CaO + SiO_2) + 2(Al_2O_3 + 1\frac{1}{2}SiO_2) + (Al_2O_3 + SiO_2)$.
$\frac{5}{24}$ MnO, FeO $\frac{1}{9}$ Fe_2O_3 $\frac{1}{9}$ Fe_2O_3.

II. $5(2CaO + SiO_2) + 4(Al_2O_3 + 1\frac{1}{2}SiO_2) + (Al_2O_3 + SiO_2)$.
$\frac{1}{5}$ MgO $\frac{3}{20}$ MnO, FeO.

III. $6(2CaO + SiO_2) + 7(Al_2O_3 + 1\frac{1}{2}SiO_2) + 2(Al_2O_3 + SiO_2)$.
$\frac{3}{14}$ MgO $\frac{1}{21}$ MnO $\frac{3}{28}$ Fe_2O_3. $\frac{3}{28}$ Fe_2O_3.

Der Unterschied, welcher sich hiernach gleichmäfsig aus Geffken's und meinen Analysen ergiebt, besteht darin, dafs bei Annahme von Eisenoxydul das Semisilicat von Kalk (für welchen in kleinen Portionen Magnesia, Mangan- und Eisenoxydul eintreten) und das Sesquisilicat von Aluminia (und resp. von Eisenoxyd) zu gleichen Mengen verbunden sind, bei Annahme aber von Eisenoxyd beiderlei Silicate im Verhältnisse = 2 : 3 stehen; immer fehlt jedoch ein Theil der Säure im Sesquisilicate.

6. *Pistazit von Arendal.*

Da schon so gute Analysen davon vorhanden sind, so theile ich hier der Vollständigkeit wegen nur eine Analyse mit, welche

einer meiner Schüler, Hr. Bredt, davon ausgeführt hat, und erlaube mir die Resultate von Rammelsberg und Geffken daneben zu stellen :

CaO	23,07	23,74	22,86	8	24,07
MgO	0,53	1,11	2,38	FeO MnO 4	15,47
Fe_2O_3	16,72	17,24	14,29	Fe_2O_3 1/8	1,08
Al_2O_3	21,72	20,78	22,24	3 7/8	21,32
SiO_2	36,68	37,98	36,14	11 1/2	38,06
Verlust	1,47	„ MnO	2,12	„	„
	100,00	100,85	100,03		100,00.

Hierzu pafst die nebenstehende Berechnung und die folgende Formel :

$$6\,(2\,CaO + SiO_2) + 3\,(Al_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}\,SiO_2) + (Al_2O_3 + SiO_2).$$
$$\tfrac{1}{3}\,MgO, MnO, FeO. \qquad \tfrac{1}{32}\,Fe_2O_3. \qquad \tfrac{1}{32}\,Fe_2O_3.$$

c. *Pistazit von Penig.*

Das Material verdanke ich dem Wohlwollen des Hrn. Dr. Zöllner in Penig. Die Analyse gab :

CaO	21,95		24	672,0	21,56
MgO	0,27	FeO	12	432,0	13,86
Fe_2O_3	17,42		1 1/2	120,0	3,85
Al_2O_3	21,98		13 1/2	691,2	22,18
SiO_2	38,64		39	1201,2	38,55
	100,26			3116,4	100,00.

Die zugehörige Formel :

$$6\,(2\,CaO + SiO_2) + 4\,(Al_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}\,SiO_2) + (Al_2O_3 + SiO_2).$$
$$\tfrac{1}{3}\,FeO. \qquad \tfrac{1}{8}\,Fe_2O_3.$$

Im Eisenoxydul der Berechnung steckt das Aequivalent von 0,27 Magnesia, auch zu einem Theile von Kalk. Nach der aufgestellten Formel kommt hier ein Aluminiasilicat heraus, was gar nicht zum Epidot gehört, und was nach der Art, wie man

irgendwo die Sache dargestellt hat, der Mutterlauge der bedeutend grofsen Krystalle zugeschrieben werden könnte.

d. *Pistazit von Geyer.*

Schmutzig grünlichgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche bei der Analyse gaben (nach Abrechnung von 1,88 pC. Glühverlust) :

CaO	30,00	23	644,0	30,37	33	29,67
MgO	2,76	3	61,8	2,91	4½	2,98
Fe O	12,10	FeO 1	36,0	1,70	1½	1,73
		$Fe_2 O_3$ 3	240,0	11.32	4	10,28
$Al_2 O_3$	14,47	6	307,2	14,49	9	14,80
SiO_2	40,57	27	831,6	39,21	39	40,55
	99,90		2120,6	100,00		100,00.

Die abgeleitete Formel ist also :

$$3\ (2\ CaO + SiO_2) + 2\ (Al_2 O_3 + 1\frac{1}{2}\ SiO_2).$$
$$\frac{1}{9} MgO,\ \frac{1}{27} FeO. \qquad \frac{1}{8} Fe_2 O_3.$$

Die zweite Berechnung führt zur nämlichen Formel, nur sind die untergeordneten Werthe für MgO, FeO, $Fe_2 O_3$ andere, nämlich resp. $\frac{3}{26}$, $\frac{1}{26}$, $\frac{4}{13}$.

e. *Pistazit aus der Dauphiné.*

Durchsichtige Krystalle von dunkelgrüner Farbe, von kleinen mikroscopischen Nadeln begleitet, welche besonders in kleinen Höhlungen sich zeigen, ich habe sie soviel als möglich vermieden, ob es gleich auch kleine Pistazitnadeln seyn könnten. Die Analyse gab :

CaO	22,15	28	784,0	22,18
MgO	0,30	1	20,6	0,58
FeO	16,61	16	576,0	16,30
$Al_2 O_3$	21,61	15	768,0	21,73
SiO_2	39,85	45	1356,0	39,21
	100,52		3534,6	100,00.

$$3\,(2\,CaO + SiO_2) + 2\,(Al_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}\,SiO_2)$$
$$= 2\,\left\{\begin{array}{l}(2\,CaO + SiO_2)\\ \tfrac{1}{30}\,MgO\ \tfrac{1}{30}\,FeO\\ (2\,FeO + SiO_2)\end{array}\right\} + 2\,(Al_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}\,SiO_2).$$

Stellen wir die erhaltenen Formeln zusammen:

a) $2\,(2\,CaO + SiO_2 + 2\,(Al_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}\,SiO_2)$
$(Al_2O_3 + SiO_2)$.

b) $6\,(2\,CaO + SiO_2 + 3\,(Al_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}\,SiO_2)$
$(Al_2O_3 + SiO_2)$

c) $6\,(2\,CaO + SiO_2 + 4\,(Al_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}\,SiO_2)$
d) e) $3\,(3\,CaO + SiO_2 + 2\,(Al_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}\,SiO_2)$ $+(Al_2O_3+SiO_2)$.

Man sieht aus den mitgetheilten Untersuchungen, dafs doch ein constanter Unterschied zwischen Zoïsit und Pistazit besteht. Die Monosilicate stehen nämlich zu den Sesquisilicaten im *ersten* im Verhältnifs wie 1 : 1½ (oder 1 : 1), im *letztern* aber wie 1½ : 1, also gerade umgekehrt; der *Thulit* würde zu jenem, der *Manganepidot* zu diesem gehören. — Es is nun zu erklären, wie bei so verschiedener Mischung doch die nämliche Form herauskommt.

Ueber das Vorkommen von Mannit in den Wurzeln von Triticum repens;

von *A. Völcker*.

In den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. LI Jahrgang 1844 S. 354) findet sich eine Notiz von Dr. Stenhouse über das vermeintliche Vorkommen des Mannits in den Wurzeln von Triticum repens. Dr. Stenhouse theilt darin mit, dafs er die

Versuche von Pfaff, der bekanntlich in der Queckenwurzel eine Zuckerart fand, die Berzelius für Mannit zu halten geneigt ist, mit verschiedenen Quantitäten Queckenwurzeln wiederholt, aber keinen Mannit erhalten konnte und zeigte, dafs die nadelförmigen Krystalle, die er aus der alkoholischen Lösung erhielt, keinen süfsen Geschmack besafsen und überhaupt bei näherer Untersuchung sich als aus saurem oxalsaurem Kali bestehend darstellten.

Nach meiner Erfahrung kommt Mannit in dem Extract der Queckenwurzel allerdings vor; ich habe öfters Gelegenheit gehabt, diefs zu beobachten. In der gröfsten Menge fand ich ihn in einem Extract, das aus Wurzeln, die in dem trocknen und heifsen Sommer des Jahres 1842 gewachsen, bereitet worden. Das vollkommen helle Extract erstarrte nach einiger Zeit fast ganz zu einer krystallinischen Masse, aus lauter kleinen Nadeln bestehend. In siedendem Alkohol lösten sich dieselben auf und setzten sich daraus beim Abkühlen wieder ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle gelang es, vollkommen reine und farblose lange Prismen von seideartigem Glanze zu erhalten, welche alle Eigenschaften des Mannits darboten. Sie hatten einen süfsen Geschmack, wurden durch concentrirte Schwefelsäure ohne Schwärzung aufgelöst; auf Platinblech waren sie ohne Rückstand verbrennbar und lösten sich ebenso beim Sieden in concentrirter Kalilauge ohne Farbenveränderung. Beim Erwärmen mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd schied sich keine Spur von Kupferoxyd ab.

Die bei 100° getrockneten Krystalle der Analyse unterworfen, gaben folgendes Resultat:

I. 0,3765 Grm. Subsanz gaben 0,5445 Grm. Kohlensäure und 0,262 Grm. Wasser.

II. 0,370 Grm. Substanz gaben 0,5365 Grm. Kohlensäure und 0,2531 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.	Mannit nach $C^6 H^8 O^6$
Kohlenstoff	39,48	39,59	39,71
Wasserstoff	7,71	7,59	7,42
Sauerstoff	52,81	52,82	52,87.

Diese Analysen zeigen auf eine unzweideutige Weise, dafs die süfsschmeckenden Krystalle aus Triticum repens nichts anderes als Mannit sind. Ob jedoch aus allen Queckenwurzeln Mannit erhälten werden kann, wage ich nicht zu behaupten, denn es scheint, dafs die Jahrestemperatur auf die in den Quecken enthaltene Quantität Mannit grofsen Einflufs hat. Immer habe ich gefunden, dafs das Extract aus Queckenwurzeln, die an trocknen Orten und in heifsen Jahrgängen eingesammelt bei weitem süfser war, als das aus Wurzeln bereitete, die in feuchten, kühlen Sommern gewachsen waren. Ist hiermit auch die Anwesenheit von Mannit in Queckenwurzeln erwiesen, so bleibt doch die Frage übrig, ob Mannit immer fertig gebildet darin vorkommt, was sehr zu bezweifeln, da nach Mitscherlich selbst Manna erzeugende Pflanzen, wie Tamarix gallica, var. mannifera Ehrenb. gar keinen Mannit enthalten und nichts anderes als Traubenzucker liefern. Mehr als wahrscheinlich ist es defshalb, dafs in den Manna liefernden Pflanzen erst Traubenzucker gebildet wird und dafs Mannit als ein Zersetzungsproduct desselben erscheint. Nicht ohne Wichtigkeit wäre es, Queckenwurzeln, in verschiedenen Stadien der Reife und unter verschiedenen Verhältnissen gewachsen, auf den Gehalt an Traubenzucker und Mannit zu untersuchen.

Chemische Notizen;

von Dr. *J. E. de Vry.*

(Aus einem Briefe an J. v. L.)

Bestimmung des Ammoniaks im Harn.

»Nachdem ich Gelegenheit gehabt hatte, die Brauchbarkeit der schwefelsauren Magnesia zur Ammoniakbestimmung in einem anomalen ammoniakalischen Harn zu prüfen, wollte ich dieses Reagenz auch bei der Untersuchung von normalem Harn in Anwendung bringen, dessen saure Beschaffenheit bekanntlich die Bildung des phosphorsauren Bittererdeammoniaks hindert. Nach vielen vergeblichen Versuchen habe ich durch ein sehr einfaches Mittel meinen Zweck erreicht. Der frisch gelassene Harn wurde mit doppeltkohlensaurem Natron versetzt, filtrirt und mit schwefelsaurer Magnesia vermischt. Nach einigen Minuten hatte sich der bekannte charakteristische Niederschlag gebildet.«

Versuche über Ozon.

»Der vielen streitigen Angaben über das sogenannte Ozon wegen, habe ich auch einige Versuche gemacht, deren Resultat von dem des Hrn. Williamson verschieden ist. Ein Stück Phosphor mit reiner Oberfläche wurde in einer grofsen Glasglocke aufgehängt, die sich in der pneumatischen Wanne befand. Eine zweischenkliche Röhre war in der Tubulatur der Glocke mit Kork befestigt und endigte unterhalb der Oberfläche des Wassers in einer kleinen Woulf'schen Flasche. Der zweite Tubulus der Flasche war mit einer zweiten Schenkelröhre ver-

sehen, die in eine Mischung von Kleister mit *reinem* Jodkalium eintauchte. Nachdem die Glocke eine Stunde auf der Wanne gestanden hatte, wurde sie langsam heruntergedrückt. Die darin enthaltene Luft strich nun durch das Waschwasser und kam dann mit dem Jodkalium in Berührung, wobei sogleich eine Bläuung entstand.

»Der nämliche Versuch wurde etwas abgeändert wiederholt. Aus einem Gasometer strich Luft durch eine mit wenig Wasser und viel Phosphorstücken gefüllte Flasche, alsdann wie oben durch destillirtes Wasser und Jodkaliumkleister. Der Letztere wurde sogleich gebläut. Wäre Phosphorsäure die Ursache der Bläuung, wie Hr. Williamson meint, so sollte diese durch das Wasser in der Woulf'schen Flasche zurückgehalten werden, ebenso wie die phosphorige Säure, welche nach Fischer die Ursache der Bläuung seyn soll. Meinen Versuchen nach zu urtheilen, möchten die Schönbein'schen Angaben über die Bildung des sogenannten chemischen Ozons wenigstens etwas Wahres enthalten, obgleich ich mich auf deren Erklärung nicht einzulassen wage.

»Einige Versuche, mit Jodkalium vorgenommen, haben mich gelehrt, dafs das reine Salz, aus Jodwasserstoffsäure und reinem kohlensaurem Kali bereitet und zur Trockne verdampft, mit Wasser eine Lösung liefert, die durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefärbt wird, während das *nämliche* Salz, sobald es nur gerade zum Schmelzen erhitzt worden, mit Wasser eine Lösung liefert, die durch die *nämliche* Schwefelsäure *sogleich* gebräunt wird.“

Druck der C. Lichtenberger'schen Buchdruckerei (W. Keller) in Giefsen.

Heidelberg.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LX.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXXXVI.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1846.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LX.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1846.

Annalen

der

Pharmacie.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und Justus Liebig.

Band IX.

Heidelberg.

Akademische Verlagshandlung von C. F. Winter.

1834.

Inhaltsanzeige des LX. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber Glycocoll (Leimzucker) und einige seiner Zersetzungsproducte; von E. N Horsford 1
Ueber Palmitonsäure und Palmitinsäure; von H. Schwarz, Dr. phil. 58
Beiträge zur Kenntnifs des Krapps; von Dr. Schiel 74
Ueber das Lactucon; von G. A. Lenoir 83
Ueber Picolin; eine neue Basis aus dem Steinkohlen-Theeröl, von Thomas Anderson, Dr. med. 86
Bemerkungen über die Proteïntheorie; von Dr. G. Kemp 104
Notiz über ein neues Zinksalz; von Dr. James Allan 107
Notiz über die Galle einer Boa annaconda; von Adolph Schlieper 109
Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in den organischen Körpern; von Melsens 112
Ueber die medicinische Wirksamkeit des Chinoidins; von Dr. Hruschauer 116
Bemerkungen zu Hrn. Dr. Reinsch's in der physikalisch-chemischen Section der Versammlung der Naturforscher in Nürnberg, producirten Glühungserscheinungen unedler Metalle in Alkoholdunst; von Rud. Böttger 117

Zweites Heft.

A) *Physik.*

Seite

Bestimmung des specifischen Gewichtes von Mineralien 123
Waller, über Molekülarwirkungen. Fixirung der Quecksilberdämpfe beim Daguerrotypiren 125
Hagen, der Zustand der Oberfläche von Flüssigkeiten und der Grund der Capillarphänomene 128
T. Donny, Cohäsion von Flüssigkeiten und ihre Adhärenz an feste Körper 141
Ueber Endosmose unter Einwirkung des electrischen Stroms . . . 146
Ueber Spannkraft und Dichte von Dämpfen 151
Ueber Wärmestrahlung 161
Wärmeentwickelung bei der chemischen Verbindung 164

B) *Chemie.*

a) Allgemeine chemische Verhältnisse.

Atomgewichte der einfachen Körper 173
Ueber eine eigenthümliche Art der Isomorphie, welche eine ausgedehnte Rolle im Mineralreich spielt 184

b) Metalloide.

Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff gebildet 187
Reagens auf schweflige Säure 189
Pentathionsäure 189
Phosphorsäure im Mineralreich 190
Bromborsäure 191
Graphit 192
Chlorbereitung 192
Schwefel und Alkalien 193
Seewasser 194
Arsensaure Ammoniak-Magnesia 196
Magnesia gegen Vergiftung mit Arsenik 196
Das Hydrat des kohlensauren Kalkes 197
Rubinglas 198
Künstliches Aventurin 199
Böhmisches Glas 199

c) Metalle.

Auflöslichkeit der Thonerde in ammoniakalischem Wasser 201
Bereitung von Chromoxyd 203
Basisch chromsaures Chromoxyd 203
Eisenoxydhydrat 204
Schwefelsaures Eisenoxyd 204
Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Metalle 205
Niobium und Pelopium 206
Nickel 208

Seite

Neusilber 209
Reinigung des Quecksilbers 210
Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber 210
Quecksilberoxyd und Ammoniak 211
Ueber das Spratzen des Silbers 213
Salpetersaures Silberoxyd 214
Zinnoxydul 214
Verbindungen des Zinns mit Jod und Chlor 215
Darstellung des reinen Antimonmetalls 216
Goldgehalt des Rheinsandes 217
Ueber die Zusammensetzung des Grubengases in den Steinkohlengruben von Newcastle 218
Ueber die Fällung des Goldes in metallischem Zustande; v. Barral 219
Ueber die Einwirkung des Wassers auf Chlormetalle; von H. Rose 225
Ueber die Carburete des Eisens; von Karsten 229
Löslichkeit des Fluorcalciums in Wasser und Vorkommen desselben . 233
Gehalt der Schwefelsäure an schwefelsaurem Bleioxyd 234
Bleigehalt käuflicher Salzsäure 235
Salzhaltige Soda und raffinirtes Vareksalz 235
Fällung einiger Metalle durch Schwefelwasserstoff 237

d) Organische Verbindungen.

Euxanthinsäure 238
Oenanthol 246

Drittes Heft.

Neue Verbindungen der Borsäure mit den Aetherarten 251
Einwirkung von Phosphorchlorid auf organische Substanzen . . . 254
Nicotin 257
Blutkügelchen 258
Gechlortes ameisensaures Aethyloxyd und einige Producte desselben 259
Einwirkung der Schwefelsäure auf Zucker 262
Ueber die Umwandlung des Rohrzuckers in eine mit Cellulose und Inulin isomere Substanz 263
Neue Bildung des Urethans 264
Säuren im Tabak 265
Darstellung des Alloxans 267
Zimmtsäure 269
Ueber das Wachs von Chamaerops 270
Behenöl 271
Reaction auf Strychnin 273
Ueber das Chlorcyanilid 273
Ueber das Kieselfluoranilid 274
Eidotter 275

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LX.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXXXVI.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1846.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LX.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1846.

Zeit ferner, in der wegen der verbesserten Apparate und Methoden die Analyse das vollkommene Zutrauen der Chemiker genofs und es allein nöthig war, dafs dieselbe mit der berechneten Formel übereinstimmte, um als richtig anerkannt zu werden; und einer Zeit endlich, in der die Beziehungen eines Körpers zu andern, Theil nahmen an der Lösung der Frage über seine Constitution.

Diese Umstände mögen uns berechtigen, einen Blick auf die Geschichte dieses interessanten Körpers zu werfen.

Braconnot*) erhielt 1820 bei der Behandlung von Hausenblase mit Schwefelsäure einen Körper von süfsem Geschmack, leicht löslich in Wasser, nur schwierig in Alkohol, fähig sich mit Salpetersäure zu vereinigen, sowie mit Alkalien und alkalischen Erden, dem er den Namen *Leimzucker* (Sucre de gélatine) gab.

Boussingault*), dem wir die erste Analyse dieses Körpers verdanken, gab ihm die Formel :

$$C_{12}\ H_{21}\ N_6\ O_{11},$$

welche, in Aequivalenten ausgedrückt, die Form :

$$C_{12}\ H_{15}\,{}^1/_2\ N_3\ O_{11}$$

annimmt.

Er erhielt eine krystallisirte Verbindung dieses Körpers mit Bleioxyd, deren Analyse zu der Formel :

$$C_{12}\ H_{15}\,{}^1/_2\ N_3\ O_9 + 3\ PbO$$

führte. Drei Atome Bleioxyd waren statt 2 Aeq. Wasser eingetreten. Nimmt man diefs als neutrale Verbindung an, bemerkt Boussingault, so wird die Formel des Körpers ohne Wasser durch :

$$C_4\ H_4\,{}^1/_2\ N\ O_3$$

dargestellt werden müssen.

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. XIII p. 113.

**) l'Institut Nr. 245.

Die Untersuchung aus dieser Periode (1838) wurde im Jahr 1840—41 *) wieder aufgenommen, und derselbe Chemiker stellte eine neue Formel auf, welche sich auf ein sehr gewissenhaftes Vertrauen auf das Resultat der Analyse stützte. Unterdessen hatte Mulder **) denselben Körper neben Leucin, durch die Behandlung von Leim mit Kali erhalten. Die Analyse führte ihn zu der Formel :

$$C_8\ H_9\ N_2\ O_7.$$

Mit Bleioxyd verlor er 2 At. Wasser, wonach seine rationelle Formel :

$$C_8\ H_7\ N_2\ O_5 + 2\ HO$$

ist, in der 2 At. Wasser durch 2 At. Bleioxyd vertretbar sind; diese Formel unterscheidet sich von der Boussingault's hauptsächlich dadurch, dafs das Aequivalent der Verbindung um $^1/_8$ erniedrigt ist. In der Formel Boussingault's treten indessen bei gleichem Verlust an Wasser 3 At. Bleioxyd ein, statt 2.

Mulder erhielt eine Verbindung von salpetersaurem Leimzucker mit Baryt von ungewöhnlicher Constitution, welche er durch folgende Formel ausdrückte :

$$(BaO, C_8\ H_7\ N_2\ O_5) + 2\ (BaO,\ NO_5).$$

Seine Formel für salpetersauren Leimzucker ist :

$$C_8\ H_{11}\ N_4\ O_{19} = C_8\ H_9\ N_2\ O_7 + 2\ NO_5 + 2\ HO,$$

während die von Boussingault für dieselbe Verbindung :

$$C_4\ H_6{}^1/_2\ N_2\ O_{10} = C_4\ H_4{}^1/_2\ NO_3 + NO_5 + 2\ HO$$

ist. Sie unterscheiden sich in der relativen und absoluten Menge von Wasserstoff und Sauerstoff, doch nur so viel, dafs man die Verschiedenheit beider durch eine geringe Unreinigkeit der Substanzen erklären kann.

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. I. p. 257 — 270.

**) Scheik. Archief. 1838 p. 146.

Boussingault analysirte ferner eine Verbindung von salpetersaurem Leimzucker mit Kupferoxyd von folgender Zusammensetzung :

$$C_4\ H_6\,{}^1\!/_2\ N_2\ O_{10} + 2\ CuO = (C_4\ H_4\,{}^1\!/_2\ NO_3, NO_5) + 2\ (CuO, HO).$$

Auf 165° C. erwärmt, verliert diese Verbindung 17,71 pC. Wasser und es bleibt :

$$C_4\ H_2\,{}^1\!/_2\ NO,\ NO_5 + 2\ CuO.$$

Zieht man hiervon 2 At. Kupferoxyd und 1 At. Salpetersäure ab, so bleibt ein Körper :

$$C_4\ H_2\,{}^1\!/_2\ NO.$$

In diesem Zustand befand sich die Frage über die Constitution des Glycocolls, als Boussingault die Untersuchung wieder aufnahm. Er analysirte den Körper für sich und einige sehr interessante Verbindungen desselben mit Kupferoxyd, Bleioxyd, Silberoxyd, mit Salpetersäure und salpetersauren Salzen. Er fand die Formel :

$$C_{16}\ H_{15}\ N_4\ O_{11} + 3\ HO,$$

worin 3 At. Wasser durch 4 At. Metalloxyd vertretbar sind.

Er leitete für den salpetersauren Leimzucker die Formel :

$$C_{16}\ H_{15}\ N_4\ O_{11},\ 4\ NO_5 + 9\ HO$$

ab und für die Verbindungen desselben mit Basen :

$$C_{16}\ H_{15}\ N_4\ O_{11} + 4\ NO_5 + 4\ (8)\ MO + 2\ aq.$$

Diese aufserordentlich verwickelte Formel und ihr hohes Atomgewicht, sowie die Bemerkung, dafs die verschiedenen für den Leimzucker vorgeschlagenen Formeln, obgleich absolut ziemlich verschieden, doch nur wenig von dem ein-, zwei-, drei- oder vierfachen folgender Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_3$$

abweichen, führte auf eine einfache Weise zu dem Schlufs, dafs der Unterschied theils der Unreinheit der Substanzen, theils den damaligen ungenauen Atomgewichten zugeschrieben werden mufs.

Aufser der Beschreibung und Analyse des Leimzuckers selbst und der obenerwähnten Verbindungen, war über denselben nichts bekannt geworden.

Diese Ueberlegungen waren die Veranlassung der folgenden Untersuchung. Wenn ich mittheile, dafs dieselbe in dem Laboratorium zu Giefsen angestellt wurde, so ist es nicht nöthig hinzuzufügen, dafs der Rath und die Unterstützung, die mir daselbst zu Theil wurden, mit der Erinnerung an diese Arbeit in dankbarem Andenken bei mir bleiben werden.

Formel des Glycocolls.

Da es mir unmöglich war, einen so hohen procentischen Kohlenstoffgehalt bei der Verbrennung des Leimzuckers zu erhalten, mochte ich chromsaures Bleioxyd oder Kupferoxyd dabei anwenden, wie ihn Mulder und Boussingault fanden, so mufste ich annehmen, dafs der von diesen beiden Chemikern untersuchte Körper ein anderer, als der meinige war. Nach den Analysen verschiedener Verbindungen dieser Substanz mit Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, mit Kupferoxyd und doppeltschwefelsaurem Kali steht es sicher, dafs die Formel dieses Körpers :

$$C_4\ H_4\ N\ O_3$$

ist, womit in dem krystallisirten Leimzucker 1 At. Wasser verbunden ist *).

Wenn man diese Formel in Procenten berechnet und dann mit den von Boussingault in seiner letzten Untersuchung

---

*) Für den wasserfreien Körper werde ich den schon vorgeschlagenen Namen *Glycocoll* gebrauchen. Wie unpassend der Name *Zucker* ist, hat schon Dessaignes angeführt, da er den süfsen Geschmack mit vielen andern Körpern, die Niemand Zucker nennt, theilt und nicht gährungsfähig ist. Als Symbol werde ich Gl gebrauchen, da G für Glycium und Gly für Glycerin theilweise eingeführt ist.

gefundenen Werthen vergleicht, so ist der Unterschied kaum gröfser, als häufig eine Anzahl guter Analysen zeigt.

Der von Boussingault analysirte Körper war bei 120° C. getrocknet; der meinige verlor selbst bei 150° C. nichts von seinem Gewicht. Wenn man ihn auf einem Uhrglas durch eine Weingeistlampe mit Luftzug erwärmte, so dafs zwischen der Lampe und dem Glas ein Schirm von Metall war, so wurde der Theil der Substanz, der mit dem Glase in unmittelbarer Berührung war, gebräunt, während der übrige Theil schmolz und von Neuem krystallisirte. Diefs geschah selbst, als ein Theil der Substanz schon verkohlt worden war. Diefs und andere später zu erwähnende Umstände führten mich auf den Gedanken, dafs bei einer gewissen Temperatur — einer niedrigeren aber länger dauernden — von 2 Atomen des wasserhaltigen Glycocolls 1 At. Wasser wegginge. Der zurückbleibende Körper würde dann genau die Zusammensetzung haben, wie sie von Mulder und Boussingault gefunden und zu der Formel führen, die von Mulder aufgestellt wurde :

$$2\ (C_4\ H_4\ NO_3,\ HO) - HO = C_8\ H_9\ N_2\ O_7.$$

Ich stelle hier die nach dieser Formel berechneten Werthe mit dem Mittel der Analysen von Boussingault und von Mulder zusammen :

		berechnet	Boussingault	Mulder
8 Aeq.	Kohlenstoff	34,04	33,79	34,17
9 „	Wasserstoff	6,38	6,44	6,49
2 „	Stickstoff	19,85	19,90	19,84
7 „	Sauerstoff	39,73	39,70	39,50
		100,00	100,00	100,00.

Alle Bemühungen, dieses halbe Atom Wasser auszutreiben, waren vergeblich; eine dauernde Temperatur von 150° C. verursachte eine kaum merkliche Abnahme an Gewicht; bei 170° C. begann der Leimzucker sich zu bräunen, und es entwickelten

sich gasförmige Zersetzungsproducte; bei 190° C. waren einige Theile ganz verkohlt, andere geschmolzen und von Neuem krystallisirt.

Die Unterstützung, welche die Analysen Boussingault's der Formel:

$$C_4\ H_4\ N\ O_3,\ HO$$

gewährt, wird folgende Zusammenstellung der berechneten procentischen Zusammensetzung und der gefundenen rechtfertigen.

Glycocoll und *Silberoxyd* bei 110° C. getrocknet.

Boussingault's Formel: $C_{16}\ H_{15}\ N_4\ O_{11} + 4\ AgO$.			Meine Formel: $C_4\ H_4\ N\ O_3 + AgO$.			
	berechnet		gefunden	Aeq.	berechnet	
16 Aeq. Kohlenstoff	96	13,3	13,62	4	24	13,18
15 „ Wasserstoff	15	2,08	2,21	4	4	2,19
4 „ Stickstoff	56	7,78	8,07	1	14	7,69
11 „ Sauerstoff	88	12,26	12,35	3	24	13,21
4 „ Silberoxyd	464	64,53	63,75	1	116	63,73
	719	100,00	100,00		182	100,00.

Glycocoll und *Kupferoxyd* bei 120° C. getrocknet.

B.'s Formel: $C_{16}\ H_{15}\ N_4\ O_{11} + 4\ CuO$.			Meine Formel: $C_4\ H_4\ N\ O_3 + CuO$.			
	berechnet		gefunden	Aeq.	berechnet	
16 Aeq. Kohlenstoff	96	23,19	23,57	4	24	22,68
15 „ Wasserstoff	15	3,62	3,75	4	4	3,77
4 „ Stickstoff	56	13,53	„	1	14	13,24
11 „ Sauerstoff	88	21,29	„	3	24	22,70
4 „ Kupferoxyd	158,8	38,37	37,60	1	39,7	37,61
	413,8	100,00	100,00		105,7	100,00.

Glycocoll und Bleioxyd bei 120° C. getrocknet.

B.'s Formel: $C_{16}\ H_{15}\ N_4\ O_{11} + 4\ PbO$.	Meine Formel: $C_4\ H_4\ N\ O_3 + PbO$.

		berechnet		gefunden	Aeq.	berechnet	
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	13,67	13,58	4	24	13,48
15 „	Wasserstoff	15	2,13	2,12	4	4	2,24
4 „	Stickstoff	56	7,97	7,78	1	14	7,86
11 „	Sauerstoff	88	12,57	11,62	3	24	13,50
4 „	Bleioxyd	446,8	63,66	64,90	1	111,7	62,92
		701,8	100,00	100,00		177,7	100,00.

Salpetersaures Glycocoll im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

B.'s Formel : $C_{16} H_{15} N_4 O_{11} + 4 NO_5 + 9$ aq.

Meine Formel : $C_4 H_4 NO_3, HO + NO_5, HO.$

		berechnet		gefunden	Aeq.	berechnet	
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	17,39	17,32	4	24	17,39
24 „	Wasserstoff	24	4,34	4,53	6	6	4,34
8 „	Stickstoff	112	20,29	20,23	2	28	20,29
40 „	Sauerstoff	320	57,98	57,92	10	80	57,98
		552	100,00	100,00		138	100,00.

Bei 100° C. verlor dieses Salz 9,18 pC. Wasser, und bei 110° C. weitere 4,5 pC., wobei es sich zu bräunen begann. — Diese 13,68 pC. Wasser stimmen nahe mit dem ganzen Wassergehalt 13,77 pC. überein, wonach die Formel des getrockneten Salzes wäre :

$$C_4 H_4 NO_3, NO_5.$$

Glycocoll und salpetersaures Silberoxyd.

Boussingault's Formel :

$$C_{16} H_{15} N_4 O_{11} + 2 HO + 4 (AgO, NO_5).$$

Meine Formel :

$$C_4 H_4 NO_3 + AgO, NO_5.$$

		berechnet		gefunden	Aeq.	berechnet	
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	10,07	10,09	4	24	10,16
17 „	Wasserstoff	17	1,78	1,84	4	4	1,69
8 „	Stickstoff	112	11,75	11,50	2	28	11,87
33 „	Sauerstoff	264	27,72	27,87	8	64	26,75
4 „	Silberoxyd	464	48,68	48,70	1	116	49,53
		953	100,00	100,00		236	100,00.

Glycocoll und salpetersaures Kali.

Boussingault's Formel :

$C_{16}\ H_{15}\ N_4\ O_{11} + 2\ HO + 4\ (KO,\ NO_5)$.

Meine Formel :

$C_4\ H_4\ NO_3 + KO,\ NO_5$.

		berechnet		gefunden	Aeq.	berechnet	
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	14,14	14,26	4	24	14,35
17 „	Wasserstoff	17	2,55	2,42	4	4	2,39
8 „	Stickstoff	112	16,50	„	2	28	16,78
33 „	Sauerstoff	264	38,86	„	8	64	38,21
4 „	Kali	189,6	27,95	27,49	1	47,4	28,27
		678,6	100,00			208,4	100,00.

Glycocoll und salpetersaures Kupferoxyd.

Boussingault's Formel :

$C_{16}\ H_{15}\ N_4\ O_{11} + 4\ NO_5 + 8\ CuO + 9$ aq.

Meine Formel :

$C_4\ H_4\ NO_3,\ HO + \begin{cases} CuO,\ HO \\ CuO,\ NO_5. \end{cases}$

		berechnet		gefunden	Aeq.	berechnet	
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	11,02	11,04	4	24	11,02
24 „	Wasserstoff	24	2,75	2,98	6	6	2,75
8 „	Stickstoff	112	12,86	12,08	2	28	12,86
40 „	Sauerstoff	320	36,79	37,45	10	80	36,79
8 „	Kupferoxyd	317,6	36,58	36,54	2	79,4	36,58
		869,6	100,00	100,00		217,4	100,00.

Vergleicht man die nach den zwei Formeln berechneten Werthe mit den gefundenen, so stellt sich Folgendes heraus :

1) Dafs die Analyse der Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd und Bleioxyd besser mit Boussingault's Formel stimmt.

2) Dafs die Analyse des salpetersauren Glycocolls, der Verbindung mit salpetersaurem Kali und mit salpetersaurem Kupferoxyd

gleich gut mit beiden Formeln übereinstimmt, da die eine nur das vierfache der andern ist.

3) Dafs die Analyse der übrigen Verbindungen, nämlich mit Silberoxyd und mit Kupferoxyd, besser mit der einfachen Formel übereinstimmt.

Die weiteren Gründe, weshalb ich die einfache Formel vorschlage, ergeben sich aus folgenden Resultaten meiner Untersuchung.

1) Die Analyse des Leimzuckers selbst führt zu der Formel; der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, der in vier Bestimmungen erhalten wurde, sowie der Stickstoffgehalt aus zwei Analysen, stimmt überein mit der Formel:

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ HO,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		Theorie		Versuch
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	32,00	31,98
5 „	Wasserstoff	5	6,67	6,87
1 „	Stickstoff	14	18,67	18,79
4 „	Sauerstoff	32	42,66	42,36
		75	100,00	100,00.

2) Er bildet eine Verbindung, worin Schwefelsäure die Stelle eines Atoms Wasser einnimmt:

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ SO_3,$$

analog der salpetersauren Verbindung Boussingault's, bei 110° getrocknet:

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ NO_5.$$

3) Er geht mit Kupferoxyd eine Verbindung ein von der Formel:

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ CuO,\ HO,$$

welche bei 100° 1 Atom Wasser verliert.

4) Er verbindet sich unter Verlust von 1 At. Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd :

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ AgO,\ NO_5.$$

5) Er bildet, längere Zeit mit Schwefelsäure digerirt, ein Salz, dessen Zusammensetzung :

$$\left.\begin{matrix} C_4\ H_4\ NO_3,\ SO_3,\ HO, \\ H_4\ NO,\ SO_3,\ HO. \end{matrix}\right|$$

Das Ammoniumoxyd wird von dem Leimzucker selbst genommen, indem er die Elemente des fumarsauren Ammoniaks enthält :

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ HO = N\ H_4\ O,\ C_4\ H\ O_3.$$

6) Er zersetzt sich, der Wirkung der galvanischen Batterie ausgesetzt, in eine Säure (Fumarsäure?) und Sauerstoff, die an dem einen Pol erscheinen und in Ammoniak und Wasserstoff, die an dem andern auftreten.

7) Er entsteht aus Hippursäure, durch Behandlung derselben mit einer Mineralsäure, wobei ein neutrales Salz von Glycocoll und Benzoësäure auftreten :

Hippursäure	C_{18}	H_9	N	O_6
Benzoësäure	C_{14}	H_5		O_3
Glycocoll	C_4	H_4	N	O_3.

8) Endlich ist die Formel viel einfacher, wie die von Boussingault und Mulder.

Darstellung des Glycocolls.

Die neue, wichtige Entdeckung von Dessaignes*), dafs beim Kochen von Hippursäure mit Schwefelsäure, Salzsäure oder irgend einer starken Säure, dieser Körper in Benzoësäure und Glycocoll zerfällt, machte die Darstellung des letzteren, im Zustande von grofser Reinheit, zu einer leichten Aufgabe.

*) Diese Annal. Bd. LVIII S. 322.

Die zur Zersetzung nothwendige Hippursäure wurde nach der von Bensch*) angegebenen Methode dargestellt. Ich erhielt dabei dieselbe in schönen Krystallen, die vollkommen weifs, 1 Zoll lang und 1 — 2 Linien dick waren.

3 — 4 Unzen dieser Hippursäure wurden in einem Kolben, der 1 Liter faſste, mit dem vierfachen Gewicht an concentrirter Salzsäure übergossen und über der Spirituslampe bis zur völligen Lösung erwärmt. Eine gröfsere Quantität auf einmal zu bearbeiten, ist wegen der folgenden Operationen weniger rathsam und fördernd.

Man fährt dann langsam zu erhitzen fort, indem man eine halbe Stunde nach der völligen Lösung Wasser zufügt. Bei diesem Zeitpunkt scheidet sich ein Theil der Benzoësäure in öligen Tropfen auf dem Boden ab, die beim Erkalten der Flüssigkeit zu einer seidenartig krystallisirten Masse erstarren, welche sich nicht leicht aus dem Kolben entfernen läfst. Der salzsaure Leimzucker bleibt in dem Wasser gelöst. Nachdem beim Abkühlen der gröfste Theil der Benzoësäure herauskrystallisirt ist, wirft man den ganzen Inhalt der Flasche auf ein Filter und wascht so lange aus, als das Filtrat noch sauer schmeckt. Man dampft dasselbe dann im Wasserbade in einer offenen Porcellanschale bis beinahe zur Trockene ein, wobei der gröfste Theil der Salzsäure und der Benzoësäure weggeht. Indem man wieder Wasser zufügt, dann abdampft und diese Operation zwei- bis dreimal wiederholt, bleibt zuletzt der salzsaure Leimzucker ganz rein zurück. Man setzt nun, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt, Ammoniak zu und erhält auf Zusatz von absolutem Alkohol einen weifsen Niederschlag von Glycocoll, der aus sehr kleinen Kryställchen besteht, während in der Flüssigkeit noch Spuren von Benzoësäure und der Salmiak gelöst bleiben. Da der Leimzucker

*) Diese Annal. Bd. LVIII S. 267.

nur wenig in absolutem Alkohol, aber leichter in salmiakhaltigem löslich ist, so ist es rathsam, die Flüssigkeit eine Zeit lang stehen zu lassen. Man bringt den Niederschlag dann auf ein Filter und wascht ihn so lange mit absolutem Alkohol aus, als das Filtrat durch salpetersaures Silberoxyd noch gefällt wird.

Eigenschaften des Glycocolls.

Das so erhaltene Hydrat von Glycocoll hat einen süfsen Geschmack, doch weniger intensiv als Rohrzucker, ist geruchlos und ohne Reaction auf Reagenzpapiere, löst sich in 4,24 bis 4,35 Theilen kaltem Wasser, leichter in heifsem, als in kaltem Weingeist; es ist beinah ganz unlöslich in Aether und ebenso in absolutem Alkohol.

Wenn man es mit einer concentrirten Kalilösung erhitzt, so nimmt die Flüssigkeit, unter Entwickelung von Ammoniak, eine prächtig feuerrothe Farbe an, welche indessen bei fortgesetztem Erwärmen wieder verschwindet. Dieselbe schöne Farbe erscheint, wenn man es mit Barythydrat oder Bleioxyd erwärmt.

Eine ganz geringe Menge von Glycocoll zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gemischt, verhindert die Fällung des Oxyds durch Kali und die Flüssigkeit nimmt eine charakteristische blaue Farbe an. Kocht man eine Lösung von Glycocoll mit Kupferoxyd, so löst sich dasselbe auf, indem die Lösung dieselbe blaue Farbe annimmt, und beim Erkalten krystallisirt daraus ein Körper in feinen Nadeln.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält man einen Niederschlag von metallischem Quecksilber.

Aus einer concentrirten Lösung in verdünntem Weingeist oder Wasser erhält man bei freiwilliger Verdunstung Krystalle, welche zu dem monoklinometrischen Krystallsystem gehören, von der Combination :

$$\infty P . o P + P . \infty P \infty$$

Hr. Prof. Kopp, dem ich die Untersuchung dieser Krystalle, sowie mehrerer anderen verdanke, erhielt bei der Messung der spitzen Winkel ∞P, (durch welche die Orthodiagonale geht) $66\frac{1}{4}°$.

Die Verbrennungen dieses Körpers wurden mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt, der Stickstoffgehalt nach der Methode von Varrentrapp und Will bestimmt.

I. 0,6770 Grm. Substanz gaben 0,7940 Grm. CO_2 und 0,4170 Grm. HO.

II. 0,5576 Grm. Substanz gaben 0,6607 Grm. CO_2 und 0,3474 Grm. HO.

III. 0,4670 Grm. Substanz gaben 0,5455 Grm. CO_2 und 0,2882 Grm. HO.

IV. 0,4003 Grm. Substanz gaben 0,4686 Grm. CO_2 und 0,2478 Grm. HO.

V. 0,1338 Grm. Substanz gaben 0,4100 Grm. Platinsalmiak.

VI. 0,1937 „ „ „ 0,5646 „ „

Diese Bestimmungen geben in Procenten :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	31,89	32,31	31,81	31,92	„	„
Wasserstoff	6,84	6,92	6,85	6,87	„	„
Stickstoff	„	„	„	„	19,24	18,36.

Hieraus läfst sich die Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_2,\ HO$$

ableiten, wie folgende Zusammenstellung der berechneten mit dem Mittel der gefundenen Werthe zeigt :

		Theorie		Mittel der Versuche
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	32,00	31,98
5 „	Wasserstoff	5	6,67	6,87
1 „	Stickstoff	14	18,67	18,79
4 „	Sauerstoff	32	42,66	42,36
		75	100,00	100,00.

Glycocoll und Salzsäure.

Neutrales salzsaures Glycocoll.

Gl, HCl, HO.

Man erhält diesen Körper beim Kochen von Hippursäure mit Salzsäure, wie schon erwähnt. Wenn das Filtrat (p. 12) sorgsam bis zur Syrupconsistenz abgedampft und dann ruhig abgekühlt wird, so füllt sich die ganze Flüssigkeit mit langen, flachen Prismen, die vollkommen durchsichtig und von dem schönsten Glanz sind. Gießt man die Flüssigkeit ab und wascht die Krystalle mit Weingeist, so erhält man sie vollkommen rein. Man gewinnt aus der abgegossenen Flüssigkeit beim Eindampfen auf ähnliche Weise eine zweite und dritte Krystallisation.

An der Luft zieht dieses Salz allmälig Feuchtigkeit an und zerfließt. Ueber Schwefelsäure erhalten sich die Krystalle lange Zeit.

Sein Geschmack ist sauer und schwach, aber deutlich zusammenziehend. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist und wenig in absolutem Alkohol.

I. 0,2368 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,1833 Grm. Kohlensäure und 0,1272 Grm. Wasser.

II. 0,3218 Grm. derselben Substanz gaben 0,2555 Grm. Kohlensäure und 0,1711 Grm. Wasser.

III. 0,2853 Grm. derselben Substanz gaben 0,5698 Grm. Platinsalmiak.

IV. 1,5920 Grm. derselben Substanz gaben 2,0562 Grm. Chlorsilber.

V. 1,0008 Grm. derselben Substanz gaben 1,2961 Grm. Chlorsilber.

VI. 1,0530 Grm. derselben Substanz gaben 1,9300 Grm. Chlorsilber.

Dieſs giebt auf 100 Theile berechnet :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	21,11	21,28	»	»	»	»
Wasserstoff	5,96	5,95	»	»	»	»
Stickstoff	»	»	12,57	»	»	»
Chlor	»	»	»	31,91	31,91	31,99.

Mit diesen Werthen stimmt die Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_8,\ HCl,\ HO$$

genau überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		Theorie		Mittel der Versuche
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	21,42	21,20
6 »	Wasserstoff	6	5,35	5,95
1 »	Stickstoff	1	12,56	12,57
4 »	Sauerstoff	32	28,53	28,40
1 »	Chlor	35,4	32,14	31,94
		111,4	100,00	100,00.

Basisch-salzsaures Glycocoll.

a) 2 Gl, HCl, HO.

Man erhält dieses Salz, wenn man Salzsäure zu einer kalt bereiteten concentrirten Lösung von Glycocoll in Wasser fügt und hierauf Alkohol zugiefst, bis die Lösung schwach getrübt wird. Es bilden sich alsbald Krystalle von der gröfsten Durchsichtigkeit und Regelmäfsigkeit. Zur Vermehrung der Krystallisation setzt man tropfenweise von Zeit zu Zeit Alkohol zu. Es ist vielleicht besser, die wässerige Lösung über Schwefelsäure langsam verdunsten zu lassen, indem man dadurch gröfsere Krystalle von ausgezeichneter Schönheit erhält. Es sind rhombische Prismen von 87° und 93°. Sie zerfliefsen nicht an der Luft, wie das vorhergehende Salz.

Das Salz hat einen angenehm sauren und zugleich süfsen Geschmack. Die Lösung röthet Lackmus.

I. 0,3505 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,3550 Grm. Kohlensäure und 0,1743 Grm. Wasser.

II. 0,2758 Grm. Substanz gaben 0,6729 Grm. Platinsalmiak.

III. 1,5050 » » » 1,1940 » Chlorsilber.

Oder in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	27,59	»	»
Wasserstoff	5,52	»	»
Stickstoff	»	15,37	»
Chlor	»	»	19,58,

was mit der Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ HCl + C_4\ H_4\ NO_3,HO$$

übereinstimmt, welche berechnet giebt :

		berechnet		gefunden
8 Aeq.	Kohlenstoff	48	27,05	27,59
10 »	Wasserstoff	10	5,63	5,52
2 »	Stickstoff	28	15,78	15,37
7 »	Sauerstoff	56	31,59	31,94
1 »	Chlor	35,4	19,95	19,58
		177,4	100,00	100,00.

Basisch-salzsaures Glycocoll.

b) 2 (Gl, HO) + HCl.

Dieses Salz wurde durch Auflösen von Leimzucker in Salzsäure und ruhige Krystallisation gewonnen. Es wurde dabei nicht genau das zur Bildung dieser Verbindung nothwendige Verhältnifs von Säure und Basis genommen. In der That wird es nach Aufzählung der salzsauren und schwefelsauren Verbindungen einleuchtend seyn, dafs die genaue Angabe der zur Bildung einer *bestimmten Verbindung* nothwendigen Bedingungen, als Concentration und Quantität der verschiedenen Substanzen, Temperatur etc. eine sehr schwierige Aufgabe ist.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab folgende Resultate :

I. 1,0290 Grm. Substanz gaben 0,9840 Grm. Kohlensäure und 0,5580 Grm. Wasser.

II. 1,0890 Grm. Substanz gaben 0,818 Grm. Chlorsilber.

III. 0,9760 „ „ „ 0,7305 „ „

IV. 0,9710 „ „ „ 0,7290 „ „

was in Procenten giebt :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	26,08	„	„	„
Wasserstoff	6,02	„	„	„
Chlor	„	18,53	18,46	18,41

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$2\ (C_4\ H_4\ NO_3,\ HO) + HCl,$$

wie man aus folgender Zusammenstellung ersieht :

		Theorie		Versuch
8 Aeq.	Kohlenstoff	48	26,46	26,08
11 „	Wasserstoff	11	6,06	6,02
2 „	Stickstoff	28	15,43	„
8 „	Sauerstoff	64	33,12	„
1 „	Chlor	35,4	18,91	18,47
		186,4	100,00	100,00.

Man kann als rationelle Formel annehmen :

$$(Gl,\ HO) + (Gl,\ HCl,\ HO).$$

Basisch-salzsaures Glycocoll.

c) $3\ Gl + 2\ HCl + 2\ HO.$

Dieses Salz wurde auf dieselbe Art wie das vorhergehende dargestellt. Eine Auflösung von Glycocoll in Wasser wurde mit Salzsäure versetzt und zur Krystallisation hingestellt. Doch war Säure im Ueberschufs vorhanden. Auch erhielt ich es beim Zusammenbringen von geschmolzenem Leimzucker mit Salzsäuregas.

1½ Grm. Substanz wurden in einem Liebig'schen Trocknenapparat, längst der Wand der Glasröhre vertheilt und langsam über der Spirituslampe erhitzt, während zugleich ein Strom von Salzsäuregas darüber geleitet wurde. Bei einer Temperatur von 150 — 170° (im Oelbade bestimmt) schmilzt der Leimzucker in der Salzsäureatmosphäre. Die Absorption des Gases ist von einer Entwickelung von Wasser begleitet. Man fuhr mit der Operation so lange fort, als noch der von Salzsäure befreite Apparat an Gewicht zugenommen hatte. Das Glycocoll wurde in der Regel schwach grün gefärbt, was wahrscheinlich von einer Spur zersetzter Materie herrührte.

Bei einer Analyse der ersterwähnten Krystalle erhielt ich :

I. 1,2560 Grm. Substanz gaben 1,2520 Grm. Chlorsilber.

Nach letzterer Methode nahmen :

II. 1,9727 Grm. Leimzucker um 0,4853 Grm. an Gewicht zu. Mit salpetersaurem Silberoxyd erhielt ich daraus 2,3855 Grm. Chlorsilber. Die Zunahme an Gewicht betrug daher 24,60 pC. und der Gehalt an Chlor :

I.	II.
24,59	24,23,

welche Zahlen zu der Formel :

$$3\ (C_4\ H_4\ NO_3) + 2\ HCl + 2\ HO$$

führen, welche in 100 Theilen 24,51 pC. Chlor verlangt.

Basisch-salzsaures Glycocoll.

d) 3 Gl + 2 HCl + HO.

Dieses Salz wurde auf dieselbe Art, wie das vorhergehende, durch Krystallisation aus einer sauren Lösung dargestellt, sowie auch durch Leiten von Salzsäuregas über geschmolzenen Leimzucker.

Ich würde nicht gewagt haben, desselben zu erwähnen, wenn ich nicht eine ganz analoge Verbindung mit Schwefelsäure gefunden hätte. Es wird diefs dazu beitragen, zu zeigen, wie

vielfältig die Verbindungen eines Körpers seyn können, der sich mit Salzen verbindet und zugleich die Eigenschaften einer Säure und Basis besitzt.

Von den Krystallen dieser Verbindung erhielt ich von :

I. 1,2864 Grm. 1,3203 Grm. Chlorsilber.

Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf geschmolzenen Leimzucker stellte ich eine Verbindung dar, von welcher :

II. 1,1370 Grm. 1,1845 Grm. Chlorsilber gaben.

Auf 100 Theile berechnet, geben diese Bestimmungen :

	I.	II.
Chlor	25,43	25,72,

übereinstimmend mit der Formel :

$$3\ (C_4\ H_4\ NO_3) + 2\ HCl + HO,$$

welche 25,57 pC. Chlor verlangt.

Als rationelle Formel kann man annehmen :

$$(Gl, HCl + Gl, HO) + Gl, HCl.$$

Wasserfreies salzsaures Glycocoll.

Da ich ein basisches salzsaures Glycocoll gefunden hatte, welches man als ein Doppelsalz von Glycocollhydrat mit wasserfreiem salzsaurem Glycocoll betrachten kann, nämlich :

$$C_4\ H_4\ NO_3, HO + C_4\ H_4\ NO_3, HCl$$

und besonders weil ich, wie man später sehen wird, ein wasserfreies schwefelsaures Glycocoll entdeckt habe, so war es nicht unwahrscheinlich, dafs ich auch das wasserfreie, salzsaure Glycocoll für sich erhalten könne, d. h. die Verbindung :

$$C_4\ H_4\ NO_3, HCl.$$

Zu diesem Zweck wurde mit Salzsäure gesättigter absoluter Alkohol mit einer Lösung von Leimzucker in heifsem Weingeist zusammengebracht. Beim Verdampfen der Flüssigkeit erschienen feine prismatische Krystalle, welche mit der gröfsten Schnelligkeit feucht wurden und schmolzen. Sie lösten sich selbst in absolutem Alkohol. Dieser letzte Umstand läfst mich

vermuthen, dafs dieselben ein Doppelsalz von Glycocoll mit salzsaurem Aethyloxyd waren, indem ich ein analoges schwefelsaures Salz analysirt hatte.

Verbindungen des Glycocolls mit Schwefelsäure.

Die Verbindungen des Glycocolls mit Schwefelsäure sind noch verschiedenartiger, wie die mit Salzsäure.

Ich hatte eben so wenig Erfolg bei der Aufsuchung der Bedingungen, unter denen man manche dieser Salze mit Sicherheit erhalten könne, wie bei den ebenerwähnten salzsauren Verbindungen.

Zwei von ihnen, das doppeltschwefelsaure Glycocoll mit Ammoniumoxyd und das wasserfreie schwefelsaure Glycocoll, haben besonders Interesse, indem sie ein helles Licht auf die Constitution und Natur dieses Körpers werfen.

Wasserfreies schwefelsaures Glycocoll.

Gl, SO_3.

Wenn man Glycocoll in warmem Weingeist löst, nach dem Abkühlen tropfenweise Schwefelsäure zufügt und dann das Ganze ruhig hinstellt, so bilden sich nach einem oder zwei Tagen schöne lange, aber dünne Prismen mit gerader Endfläche. Bei einer andern Darstellung erhielt ich das Salz in äufserst dünnen Tafeln von dem schönsten Glanz.

Es ist in Wasser löslich, sowie in warmem Weingeist, dagegen vollkommen unlöslich in absolutem Alkohol und Aether.

Es schmeckt sauer und röthet Lackmuspapier, verändert sich nicht beim Aussetzen an die Luft und verliert bei 100° C. nichts an Gewicht.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gaben :

I. 0,5147 Grm. Substanz 0,4257 Grm. Kohlensäure und 0,2509 Grm. Wasser.

II. 0,3134 Grm. Substanz 0,2574 Grm. Kohlensäure und 0,1616 Grm. Wasser.

III. 0,1541 Grm. Substanz 0,1260 Grm. Kohlensäure.

IV. 0,3397 Grm. Substanz gaben 0,7039 Grm. Platinsalmiak.

V. 0,4248 Grm. Substanz gaben, mit Chlorbarium versetzt, 0,4673 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen geben diese Bestimmungen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	22,55	22,40	22,30	„	„
Wasserstoff	5,41	5,72	„	„	„
Stickstoff	„	„	„	13,05	„
Sauerstoff	„	„	„	„	„
Schwefelsäure	„	„	„	„	37,97,

entsprechend der Formel:

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ SO_3,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		Theorie		Mittel der Versuche
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	22,66	22,42
4 „	Wasserstoff	4	3,77	5,56
1 „	Stickstoff	14	13,20	13,05
3 „	Sauerstoff	24	22,64	21,00
1 „	Schwefelsäure	40	37,73	37,97
		106	100,00	100,00.

Wiederholte Verbrennungen verringerten nicht den Gehalt an Wasserstoff. Der Unterschied von der berechneten Menge rührt zweifellos von einer geringen Menge schwefliger Säure her, welche das Chlorcalciumrohr absorbirte. Leider dachte ich an diese Erklärung erst, nachdem durch die Analysen alles Salz verbraucht war.

Diese Zusammensetzung ist selten bei organischen Körpern, doch giebt es ein schwefelsaures Ammoniak von analoger Formel :

$$NH_3 + SO_3.$$

Schwefelsaures Glycocollhydrat.

$$Gl, SO_3, HO.$$

Dieses Salz wurde aus einer ähnlichen Lösung, wie das vorhergehende, erhalten, nur war die Lösung mit der Schwefelsäure gekocht worden. Es krystallisirt in kurzen Prismen, ähnlich wie das schwefelsaure Kupferoxyd, die, obgleich klein, von ausgezeichneter Schönheit und Vollkommenheit sich zeigen.

Aus Mangel an Substanz habe ich nur eine Bestimmung vornehmen können, da alle Versuche vergeblich waren, dieses Körper wieder zu erhalten.

Nach Varrentrapp und Will's Methode gaben :

0,3367 Grm. Substanz 0,2943 Grm. Platinsalmiak oder 12,37 pC. Stickstoff. Dieses stimmt mit der Formel :

$$C_4 H_4 NO_3, SO_3, HO$$

überein, welche 12,17 pC. Stickstoff verlangt.

Basisch-schwefelsaures Glycocoll.

a) 3 Gl, HO, 2 SO_3, HO.

Wenn man zu einer Lösung von Glycocoll in verdünntem Weingeist, Schwefelsäure im Ueberschufs setzt, so findet man nach 24 Stunden lange, rechtwinklige, prismatische Krystalle auf dem Boden des Gefäfses. Selbst bei einem grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure ändert sich die Form der Krystalle nicht.

Sie schmecken und reagiren sauer und werden an der Luft nicht verändert.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,4199 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3528 Grm. Kohlensäure und 0,2149 Grm. Wasser.

II. 0,3944 Grm. Substanz gaben 0,3219 Grm. Kohlensäure und 0,1974 Grm. Wasser.

III. 0,2399 Grm. Substanz gaben 0,5067 Grm. Platinsalmiak.

IV. 0,6866 Grm. Substanz gaben 0,4928 Grm. schwefelsauren Baryt.

V. 0,5806 Grm. Substanz gaben 0,4170 Grm. schwefelsauren Baryt.

VI. 0,4532 Grm. Substanz gaben 0,3225 Grm. schwefelsauren Baryt.

VII. 0,4960 Grm. Substanz gaben 0,3500 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen geben diese Bestimmungen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	22,91	22,25	»	»	»	»	»
Wasserstoff	5,68	5,56	»	»	»	»	»
Stickstoff	»	»	13,31	»	»	»	»
Schwefelsäure	»	»	»	24,62	24,62	24,20	24,40

und führen zu der Formel :

$$3\ (C_4\ H_4\ NO_3,\ HO) + 2\ SO_3,\ HO,$$

wie man aus folgendem Vergleich sieht :

			Theorie		Versuch
12	Aeq.	Kohlenstoff	72	22,29	22,58
17	»	Wasserstoff	17	5,26	5,62
3	»	Stickstoff	42	13,00	13,31
17	»	Sauerstoff	112	34,69	34,03
2	»	Schwefelsäure	80	24,76	24,46
			323	100,00	100,00.

Folgende Formel möchte die Constitution dieses Salzes darstellen :

$$(Gl,\ HO,\ SO_3,\ HO + Gl,\ HO) + (Gl,\ HO,\ SO_3,\ HO).$$

Von den folgenden schwefelsauren Salzen wurde keins vollständig analysirt, da sie in zu kleinen Mengen bei der Aufsuchung eines neutralen schwefelsauren Glycocollhydrats erhalten

wurden. Da die Analysen mit der gröfsten Sorgfalt angestellt wurden, so konnte ich mir die Verschiedenheit derselben nicht erklären, bis ich fand, dafs der Leimzucker mit ganz verschiedenartigen Körpern und in mannichfaltigen Verhältnissen sich verbindet.

Basisch-schwefelsaures Glycocoll.

b) 3 Gl, 2 SO_3 + aq.

Die Formel dieses Salzes unterscheidet sich von der des vorhergehenden durch den Gehalt an Wasser. Da beide an der Luft über Schwefelsäure getrocknet wurden, ohne dafs sie eine Aenderung erlitten, so mufs dieser Unterschied ohne Zweifel durch die Verschiedenheit des Concentrationsgrades oder der Temperatur hervorgebracht worden seyn. Man wird bemerken, dafs es mit dem basisch-salzsauren Glycocoll d) correspondirt, dessen Formel S. 19 angegeben ist.

Durch Chlorbarium erhielt man von :

0,2182 Grm. Substanz 0,1940 Grm. schwefelsauren Baryt oder 27,74 pC. Schwefelsäure, was mit der Formel :

3 (C_4 H_4 NO_3) + 2 SO_3 + HO

übereinstimmt, welche 27,87 pC. Schwefelsäure verlangt. Als rationelle Formel kann man annehmen :

(Gl, SO_3 + Gl, HO) + Gl SO_3.

Basisch-schwefelsaures Glycocoll.

c) 3 Gl, HO + 2 SO_3 + aq.

Eine Mischung der Auflösungen des Salzes b) mit dem früher beschriebenen Salze a) gab Krystalle, bei deren Analyse von :

0,3076 Grm. Substanz 0,2300 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten wurde, was 25,65 pC. Schwefelsäure entspricht und zu der obigen Formel führt, die man auch schreiben kann :

(Gl, SO_3, HO + Gl, HO) + (Gl, HO, SO_3, HO)

d) $2\,(Gl, HO) + SO_3$.

Ein anderes Salz gab bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd :

0,3039 Grm. Substanz 0,2872 Grm. Kohlensäure und 0,1680 Grm. Wasser, oder 25,7 pC. Kohlenstoff und 6,01 pC. Wasserstoff, woraus sich die Formel :

$$2\,(C_4\,H_4\,NO_3,\,HO) + SO_3$$

berechnet, nach der 25,26 pC. Kohlenstoff und 5,26 pC. Wasserstoff darin enthalten sind.

Glycocoll und schwefelsaures Aethyloxyd.

$$Gl, HO + AeO, SO_3.$$

Die näheren Bedingungen zur Bildung dieser Verbindung, aufser den früher angegebenen, habe ich nicht auffinden können.

Mit Chlorbarium versetzt gaben :

0,6470 Grm. Substanz 0,3036 Grm. schwefelsauren Baryt, oder 17,27 pC. Schwefelsäure.

Dieser Schwefelsäuregehalt stimmt mit dem der Formel :

$$C_4\,H_4\,NO_3,\,HO + C_4\,H_5\,O,\,SO_3$$

überein, welche 17,62 pC. Schwefelsäure verlangt.

Salpetersaures Glycocoll.

$$Gl, HO + NO_5, HO.$$

Braconnot erhielt diese Verbindung beim Zusammenbringen von Salpetersäure mit Leimzucker, der aus Hausenblase dargestellt worden war. Die Fähigkeit dieser Verbindung, sich mit Basen zu vereinigen, verdeckte den wahren Charakter des Glycocolls, so dafs selbst die Aenderung, welche die Verbindung mit salpetersaurem Kupferoxyd durch die Wärme erleidet und die einfachen Verbindungen mit Silberoxyd, Kupferoxyd und Bleioxyd nicht im Stande waren, denselben erkennen zu lassen. Man schlofs daraus, dafs das Glycocoll die Rolle des Krystallwassers in den Salzen spiele. Aus den folgenden Analysen wird man sehen, dafs die Verbindungen Doppelsalze sind, in welchen

Glycocoll mit Wasser sich wie eine Basis mit Salpetersäure vereinigt oder wie ein Salz mit den salpetersauren Salzen der Metalloxyde.

Dessaignes erhielt diese Verbindung direct aus der Hippursäure, indem er Salpetersäure statt Salzsäure zu ihrer Zersetzung anwandte. Ich stellte sie durch Auflösen von Glycocoll in Salpetersäure und Stehenlassen über Schwefelsäure dar.

Manchmal erhielt ich grofse tafelförmige Krystalle, zum monoklinometrischen Systeme gehörig, häufiger aber nadelförmige, besonders wenn die Flüssigkeit erwärmt worden war.

Sie werden, der Luft ausgesetzt, nicht feucht, reagiren und schmecken sauer.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure, erhielt ich bei ihrer Analyse mit chromsaurem Bleioxyd :

I. 0,4509 Grm. Substanz gaben 0,2954 Grm. Kohlensäure und 0,1963 Grm. Wasser.

II. 0,4968 Grm. Substanz gaben 0,3122 Grm. Kohlensäure und 0,2054 Grm. Wasser.

Bei zwei Bestimmungen des Stickstoffs nach Varrentrapp und Will, erhielt ich 10,04 pC. und 10,64 pC. Stickstoff, woraus sich ergiebt, dafs diese Methode hierbei nicht anwendbar ist.

Ich nahm daher die Bestimmung nach der qualitativen Methode vor und erhielt in vier Röhren zusammen 650 C.C. Kohlensäure auf 320 C.C. Stickstoff, woraus sich das Verhältnifs = 2 : 1 ergiebt.

In Procenten geben diese Analysen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	17,86	17,13	»
Wasserstoff	4,83	4,59	»
Stickstoff	»	»	20,50

woraus die Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ HO + NO_3,\ HO$$

sich ableitet, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		Theorie		Mittel der Versuche
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	17,38	17,49
6 „	Wasserstoff	6	4,32	4,71
2 „	Stickstoff	28	20,29	20,50
10 „	Sauerstoff	80	58,01	57,30
		138	100,00	100,00.

Oxalsaures Glycocoll.

$$Gl, \overline{O}, HO.$$

Eine wässerige Lösung von Glycocoll mit Oxalsäure auf einem Uhrglas abgedampft, krystallisirt strahlenförmig, wie Wavellit. Fügt man zu einer Lösung von Glycocoll in überschüssiger wässeriger Oxalsäure Alkohol, so wird dieselbe milchig und es scheidet sich oxalsaures Glycocoll ab. Bei allmäligem Zusatz von geringen Mengen Alkohol erhält man Krystalle von der Schönheit, die alle Verbindungen des Glycocolls auszeichnet. Dessaignes erhielt dieses Salz direct aus Hippursäure, indem er Oxalsäure zur Zersetzung derselben anwandte. An der Luft ändert es sich nicht.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben :

0,3600 Grm. Substanz 0,4227 Grm. Kohlensäure = 32,02 pC. Kohlenstoff, übereinstimmend mit der Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_2,\ C_2\ O_3,\ HO,$$

welche 32,43 pC. Kohlenstoff verlangt.

Essigsaures Glycocoll.

$$Gl, HO + \overline{A}, HO + HO.$$

Man erhält diese Verbindung durch Auflösen von Glycocoll in Essigsäure und tropfenweises Zufügen von Alkohol, bis die Lösung sich trübt; bei fortschreitender Krystallisation wiederholt man letzteres von Zeit zu Zeit.

Das zur Analyse verwandte Salz wurde durch rasches Fällen mit Alkohol und Umkrystallisiren dargestellt.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gaben : 0,2981 Grm. Substanz 0,3644 Grm. Kohlensäure und 0,2031 Grm. Wasser, was zu der Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ HO + C_4\ H_3\ O_3,\ HO + HO.$$

führt, wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt :

		Theorie		Versuch
8 Aeq.	Kohlenstoff	48	33,33	33,33
10 „	Wasserstoff	10	6,94	7,57
1 „	Stickstoff	14	9,70	„
8 „	Sauerstoff	64	50,03	„
		136	100,00.	

Weinsaures Glycocoll.

Wenn man Glycocoll in Weinsäure löst und hierauf absoluten Alkohol im Ueberschufs zusetzt, so fällt eine ölartige Masse, welche sich bei wiederholtem Schütteln mit Alkohol und mit Aether nicht ändert. Auf einem Uhrglase trocknete das Oel zu einer gummiartigen Masse ein, welche nicht weiter untersucht ward.

Palmitinsaures Glycocoll.

Eine Lösung von Palmitinsäure und Glycocoll in warmem Weingeist, trennt sich beim Erkalten in zwei Schichten, von denen die obere anfangs ölartig, später fest wird, während aus der unteren ein Salz in weifsen, seidenglänzenden Blättchen krystallisirt. Die obere feste Schichte liefs sich leicht abnehmen; die rückbleibenden Krystalle wurden zwischen Seide geprefst und über Schwefelsäure getrocknet.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gaben drei Bestimmungen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	51,30	51,23	50,84
Wasserstoff	9,45	„	9,44.

Mit diesen Resultaten habe ich keine übereinstimmende rationelle Formel, Palmitinsäure und Glycocoll enthaltend, finden können.

Die Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ C_{32}\ H_{31}\ O_3 + 12\ HO$$

verlangt 51,31 pC. Kohlenstoff und 11,16 pC. Wasserstoff, womit wohl die Kohlenstoff- aber nicht die Wasserstoffbestimmung übereinstimmt.

Glycocoll und Platinchlorid.

$$Gl,\ PtCl_2 + 2\ HO.$$

Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Glycocoll eine concentrirte Lösung von Platinchlorid mit überschüssiger Salzsäure und hierauf absoluten Alkohol tropfenweise, so wird dieselbe trüb und nach kurzer Zeit findet man an der Wand des Gefäfses regelmäfsige, kirschrothe Krystalle.

Auch beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure erhält man nach längerer Zeit Gruppen von prismatischen Krystallen. Sie werden an der Luft oberflächlich heller gefärbt, offenbar unter Wasserverlust.

0,3679 Grm. Substanz gaben 0,0872 Grm. Platin = 33,03 pC., übereinstimmend mit der Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ PtCl_2 + 2\ HO,$$

welche 33,26 pC. Platin verlangt.

Glycocoll und Chlorbarium.

$$Gl,\ BaCl,\ 2\ HO.$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurden gleiche Aequivalente Chlorbarium und Glycocoll in der geringsten Menge heifsen Wassers gelöst, worauf beim langsamen Erkalten Gruppen

prismatischer Krystalle von ausgezeichneter Schönheit erschienen. Sie scheinen dem rhombischen System und der Combination :

$$\infty P . P \infty . \infty P \infty$$

anzugehören.

Durch Zufügen von Alkohol zur Lösung erhielt man sie in der Form von dünnen platten Nadeln. Das Salz ist in Wasser löslich, leichter in heifsem als in kaltem, schmeckt bitter, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben und verändert sich nicht an der Luft.

Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben :

0,6715 Grm. Substanz, 0,3833 Grm. schwefelsauren Baryt = 55,34 pC. BaCl, übereinstimmend mit der Formel :

$$C_4 H_4 NO_3, BaCl, 2 HO$$

welche 55,31 pC. BaCl verlangt.

Glycocoll und Chlorkalium.

Gl, KCl.

Diese Verbindung wurde durch Auflösen von Glycocoll und Chlorkalium in Wasser und Abdampfen über Schwefelsäure dargestellt. Nachdem die Flüssigkeit sehr concentrirt geworden war, füllte sie sich ganz mit feinen Nadeln, welche an der Luft sehr leicht feucht wurden.

Eine Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab von :

0,4992 Grm. Substanz 0,3055 Grm. Kohlensäure = 16,58 pC. Kohlenstoff.

Die Formel :

$$C_4 H_4 NO_3, KCl$$

verlangt 16,92 pC.

Glycocoll und Chlornatrium.

Eine concentrirte wässerige Lösung von Glycocoll und Chlornatrium gab, beim Vermischen mit absolutem Alkohol, nach

längerer Zeit Krystalle, welche beide Bestandtheile enthielten, aber nicht näher untersucht wurden.

Glycocoll und Zinnchlorid.

Löst man Glycocoll in möglichst wenig Wasser auf und setzt dann Zinnchlorid zu, so entstehen nach einiger Zeit Krystalle, welche beide Bestandtheile enthalten.

Glycocoll und salzsaures Berberin.

Man erhält diese Verbindung beim Zusammenbringen einer warmen Lösung von salzsaurem Berberin in Weingeist, mit einem Ueberschufs einer concentrirten Lösung von Glycocoll in demselben Lösungsmittel. Beim Erkalten wird die ganze Masse fest und besteht dann aus einer unendlichen Menge von feinen, schön orange gefärbten Nadeln. Man wascht sie mit Wasser aus, worin Glycocoll löslich, das Berberinsalz unlöslich ist.

Bei 100° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben :

0,1563 Grm. Substanz 0,3485 Grm. Kohlensäure und 0,0826 Grm. Wasser, worauf nach der Formel des Berberins von Fleitmann *) die Formel :

$$C_4\ H_4\ CO_3,\ C_{42}\ H_{18}\ NO_9 + HCl$$

pafst, wie folgende Vergleichung zeigt :

			berechnet		gefunden
46	Aeq.	Kohlenstoff	276	60,21	60,80
23	»	Wasserstoff	23	5,03	5,87
2	»	Stickstoff	28	6,10	»
12	»	Sauerstoff	96	20,94	»
1	»	Chlor	35,4	7,72	»
			458,4	100,00.	

*) Diese Annal. Bd. LIX S. 166.

Glycocoll und Kali.

Löst man Glycocoll in verdünnter Kalilauge auf und verdampft zur Syrupsconsistenz im Wasserbade, so erhält man lange, feine Nadeln, welche beide Bestandtheile enthalten. Man mufs sie rasch mit warmem Weingeist abwaschen, da sie an der Luft leicht zerfliefsen, selbst über Schwefelsäure. Die wässerige Lösung derselben reagirt stark alkalisch.

Glycocoll und Barythydrat.

Reibt man Glycocoll mit fein gepulvertem Barythydrat in einem Mörser, so wird die Masse augenblicklich halbflüssig. Setzt man Wasser zu und läfst die Lösung ruhig stehen, so bilden sich nach einiger Zeit Krystalle, welche Glycocoll und Baryt enthalten. Ihre Zusammensetzung, welche nicht näher untersucht wurde, correspondirt wahrscheinlich der Verbindung mit Kupferoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd, und es existiren ohne Zweifel ähnliche Verbindungen mit Strontian, Kalk und Magnesia.

Glycocoll und Kupferoxyd.

Gl, CuO, HO.

Diese Verbindung läfst sich durch Zusammenbringen der wässerigen Lösungen von Glycocoll, schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali, unter Zufügen von Alkohol darstellen, oder auch durch Auflösen von Kupferoxydhydrat in einer wässerigen Glycocolllösung und Zusatz von Alkohol, oder endlich durch Kochen von Kupferoxyd mit einer Lösung von Glycocoll. Ist die letzte Lösung concentrirt, so mufs man warm filtriren, da nach wenigen Augenblicken beim Abkühlen sich die ganze Flüssigkeit mit feinen, prächtig blauen Nadeln füllt. Beim Zufügen von Alkohol zu einer concentrirten wässerigen Lösung wird alles Salz gefällt; weniger vollständig bei einer verdünnten.

Bei 100° C. verloren 0,5443 Grm. Substanz nach mehreren Tagen 0,0438 Grm. = 8,04 pC., entsprechend einem Atom

Wasser. Dabei hatte sich die Farbe nach und nach in grün und violett verändert. Die Analyse wurde mit dem über Schwefelsäure an der Luft getrockneten Salze vorgenommen.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben :

I. 0,2596 Grm. Substanz 0,2051 Grm. Kohlensäure und 0,1082 Grm. Wasser.

II. 0,2030 Grm. Substanz 0,1538 Grm. Kohlensäure und 0,0912 Grm. Wasser.

III. 0,2373 Grm. gaben 0,4762 Grm. Platinsalmiak.

IV. 0,2871 „ „ 0,0972 „ Kupferoxyd.

V. 0,1745 „ „ 0,1592 „ „

oder in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	21,54	20,66	„	„	„
Wasserstoff	4,65	4,99	„	„	„
Stickstoff	„	„	12,65	„	„
Kupferoxyd	„	„	„	33,85	33,92.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ CuO,\ HO,$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

		Theorie		Mittel der Versuche
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	20,92	21,10
5 „	Wasserstoff	5	4,35	4,82
1 „	Stickstoff	14	12,20	12,65
4 „	Sauerstoff	32	27,92	27,54
1 „	Kupferoxyd	39,7	34,61	33,89
		114,7	100,00	100,00.

Durch den Verlust von 1 At. Wasser = 7,84 pC. entsteht die Verbindung :

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ CuO,$$

welche die Zusammensetzung hat, die Boussingault für das bei 120° C. getrocknete Salz fand.

Glycocoll und Bleioxyd.

Gl, PbO, HO.

Ich erhielt dieses Salz durch Auflösen von Bleioxyd (das durch langes Glühen von Mennige dargestellt war) in einer kochenden wässerigen Lösung von Glycocoll und Zufügen von absolutem Alkohol, bis sie sich zu trüben begann. Nach wenigen Stunden haben sich prismatische Krystalle gebildet, welche während mehrerer Tage noch wachsen, besonders durch allmäligen Zusatz von absolutem Alkohol. Die Krystalle haben mit dem Quecksilbercyanid Aehnlichkeit.

Bei einer Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd erhielt ich von :

1,3967 Grm. Substanz 0,6182 Grm. Kohlensäure und 0,2652 Grm. Wasser.

Das Bleioxyd wurde als schwefelsaures Bleioxyd bestimmt, indem ich zu einer kochenden Lösung der Krystalle Schwefelsäure brachte, wobei die Fällung augenblicklich Statt fand und nach kurzer Zeit die Flüssigkeit ganz klar wurde.

0,6991 Grm. Substanz gaben 0,5466 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Es berechnet sich hieraus die Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ PbO,\ HO,$$

wie die Zusammenstellung zeigt :

		berechnet		gefunden
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	12,83	12,07
5 »	Wasserstoff	5	2,67	2,10
1 »	Stickstoff	14	7,47	»
4 »	Sauerstoff	32	17,14	»
1 »	Bleioxyd	111,7	59,00	57,60
		186,7	100,59.	

Boussingault analysirte das bei 120° C. getrocknete Salz, das 1 At. Wasser verloren hatte.

Glycocoll und Silberoxyd.

Silberoxyd löst sich leicht bei Anwendung von Wärme in einer Lösung von Glycocoll auf. Durch Zusatz von Alkohol erhält man die Verbindung in warzigen Krystallen, welche am Licht sich schwärzen.

Ich analysirte die Verbindung nicht, da sich, wie erwähnt, aus Boussingault's Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz die Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ AgO$$

ergiebt.

Diese Verbindungen sind vielleicht denjenigen analog, welche das Ammoniak mit Kupferoxyd oder Nickeloxyd bildet, indem es diese Oxyde auflöst.

Glycocoll und salpetersaures Silberoxyd.

Wenn man das Filtrat von einer Chlorbestimmung des salzsauren Glycocolls abdampft und dann über Schwefelsäure hinstellt, so erhält man in kurzer Zeit ziemlich regelmäfsige Krystalle der obigen Verbindung.

Beim Erhitzen explodirt sie lebhaft; an der Luft zieht sie Feuchtigkeit an. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, von :

I. 0,9300 Grm. Substanz 0,3550 Grm. Kohlensäure und 0,1890 Grm. Wasser.

II. 0,7840 Grm. Substanz 0,2950 Grm. Kohlensäure und 0,1560 Grm. Wasser.

III. 0,6469 Grm. Substanz 0,0258 Grm. Chlorsilber.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ AgO,\ NO_5,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		berechnet		gefunden.		
				I.	II.	III.
4 Aeq.	Kohlenstoff	24	10,16	10,11	10,26	»
4 „	Wasserstoff	4	1,69	2,24	2,21	»
2 „	Stickstoff	28	11,86	»	»	»
8 „	Sauerstoff	64	26,76	»	»	»
1 „	Silberoxyd	116	49,53	»	»	49,83
		236	100,00.			

Glycocoll und salpetersaures Kupferoxyd.

$$Gl, CuO, NO_5 + CuO, HO.$$

Dieses Salz wurde von Boussingault analysirt und man kann als rationelle Formel desselben annehmen:

$$(Gl + CuO, NO_5) + (CuO, HO).$$

Glycocoll und salpetersaures Zinkoxyd.

Dieses Salz wurde von Boussingault dargestellt, aber nicht analysirt.

Glycocoll und salpetersaures Kali.

$$Gl, KO, NO_5.$$

Man erhält diese Verbindung leicht durch Zusatz von Alkohol zu einer Lösung von Glycocoll und Salpeter in Wasser. Ich habe es nicht analysirt und obige Formel aus den Bestimmungen Boussingault's berechnet.

Glycocoll und salpetersaurer Baryt.

Diese Verbindung wurde von Mulder*) dargestellt. Ihre Formel habe ich schon angeführt.

*) Berzelius, Jahresbericht 1840 S. 727.

Glycocoll und doppeltschwefelsaures Kali.

$$Gl, SO_3 + Gl, KO, SO_3.$$

Wenn man saures schwefelsaures Kali in Wasser löst und eine Auflösung von Glycocoll zusetzt, so erhält man nach dem Vermischen mit Alkohol das obige Salz in durchscheinenden prismatischen Krystallen.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab von :

0,6873 Grm. Substanz 0,6200 Grm. schwefelsauren Baryt = 30,94 pC. Schwefelsäure, entsprechend der Formel :

$$C_4 H_4 NO_3, SO_3 + C_4 H_4 NO_3, KO, SO_3,$$

welche 30,83 pC. Schwefelsäure verlangt.

Glycocoll und doppeltchromsaures Kali.

Durch Auflösen von Glycocoll in einer wässerigen Lösung von saurem chromsaurem Kali und Zusatz von absolutem Alkohol, erhält man nach kurzer Zeit Krystalle, welche sich, selbst in der Flüssigkeit, nach wenigen Tagen unter Abscheidung von Kohle zersetzen.

Glycocoll und harnsaures Ammoniak.

$$Gl, \overline{U} + AmO, \overline{U}.$$

Wenn man zu einer warm filtrirten Lösung von harnsaurem Ammoniak Glycocoll setzt, so erhält man nach kurzer Zeit beim Abkühlen der Flüssigkeit lange, halbdurchsichtige Nadeln, welche von der Wand des Gefäfses ausgehen. Auf Zusatz von Alkohol erhält man eine zweite Krystallisation. Durch Auflösen gleicher Aequivalente von Glycocoll und harnsaurem Ammoniak in heifsem Wasser erhielt ich beim Abkühlen eine flockige Masse, welche durch Zufügen von Alkohol sich noch vermehrte und unter dem Mikroscope als aus kleinen Prismen bestehend sich zeigte.

Ueber Schwefelsäure getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben :

0,2926 Grm. Substanz 0,3463 Grm. Kohlensäure und 0,1144 Grm. Wasser oder 32,46 pC. Kohlenstoff und 4,40 pC. Wasserstoff.

Die Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ C_5\ N_2\ H_2\ O_3 + NH_4\ O,\ C_5\ N_2\ H_2\ O_3$$

verlangt 32,30 pC. Kohlenstoff und 4,61 pC. Wasserstoff.

Aehnliche flockige Niederschläge wurden mit harnsaurem Kali und Natron erhalten.

Glycocoll und Benzoësäure.

Da die Hippursäure in diese zwei Körper zerfällt, so war es nicht unwahrscheinlich, eine Verbindung beider zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden alkoholische Lösungen derselben mit einander vermischt, aber nach einiger Zeit krystallisirten sie wieder getrennt heraus.

Eben so wenig gelang es mir, eine Verbindung mit Harnsäure, Zimmtsäure, Rohrzucker oder phosphorsaurem Natron zu erhalten.

Zersetzungsproducte des Glycocolls.

Einwirkung der Schwefelsäure.

Da Glycocoll die Elemente des fumarsauren Ammoniaks enthält :

$$C_4\ H_4\ NO_3 = C_4\ HO_3 + NH_3,$$

so war es denkbar, dafs es durch geeignete Mittel sich in diese Bestandtheile zertheilen liefs. Aber weder durch Baryt noch durch Kali liefs sich Ammoniak austreiben. Wenn man indessen Glycocoll in verdünnter Schwefelsäure löst, zur Syrupconsistenz abdampft und diese Operation mehrmals wiederholt, so wird bei einem gewissen, noch nicht genau bestimmten Punkte die ganze

Masse zu schönen Krystallen, welche nach dem Waschen mit Alkohol und Pulvern, auf Zusatz von Kali Ammoniak entwickeln.

Einige von den Krystallen waren nahezu Würfel, ähnlich den Kochsalzkrystallen, andere mehr rhombisch, mit federförmigen Rändern. Sie schmecken und reagieren sauer und ändern sich nicht an der Luft.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure, gaben sie bei der Analyse folgende Resultate.

I. 0,4302 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,2031 Grm. Kohlensäure und 0,2099 Grm. Wasser.

II. 0,3526 Grm. gaben 0,8062 Grm. Platinsalmiak.

III. 0,3574 Grm. gaben 0,8300 Grm. Platinsalmiak.

IV. 0,4958 Grm. gaben 0,6090 Grm. schwefelsauren Baryt.

Es berechnet sich hieraus die Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ SO_3,\ HO + NH_4O,\ SO_3,\ HO$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

			berechnet		gefunden			
					I.	II.	III.	IV.
4	Aeq.	Kohlenstoff	24	12,63	12,87	»	»	»
10	„	Wasserstoff	10	5,26	5,42	»	»	»
2	„	Stickstoff	28	14,73	»	14,40	14,63	»
6	„	Sauerstoff	48	25,04	»	»	»	»
2	»	Schwefelsäure	80	42,10	»	»	»	41,85
			190	100,00.				

Dieses Resultat unterstützte die Ansicht, dafs Glycocoll nicht allein die Elemente von Fumarsäure und Ammoniak enthält, sondern dafs es auch möglich sey, dasselbe in beide Theile zerfallen zu machen.

Es war daher nicht unwahrscheinlich, dafs durch den galvanischen Strom diese Zersetzung hervorgerufen werde. In dieser Absicht wurde eine Lösung von Glycocoll der

Wirkung einer galvanischen Batterie

ausgesetzt, wozu vier Bunsen'sche Paare verwandt wurden. Die Lösung war durch eine Membrane von Wasser getrennt. Beim Schliefsen des Stroms, indem die mit Platinplatten versehenen Pole, der eine in die Glycocolllösung, der andere in das Wasser getaucht wurden, entwickelten sich sogleich an beiden Polen Gasblasen. Nach kurzer Einwirkung zeigte die Flüssigkeit um den negativen Pol alkalische Reaction, die an dem positiven saure. Es läfst sich hiernach kaum zweifeln, dafs Glycocoll ein Salz ist, dessen Basis Ammoniak ist und dessen Säure eine der Fumarsäure gleiche Formel hat.

Um nun diese Säure zu erhalten wurde Glycocoll mit Schwefelsäure in gelinder Wärme mehrere Stunden lang behandelt, indem immer wieder Wasser zugesetzt und dasselbe verdampft wurde. Die Schwefelsäure wurde hierauf zum gröfsten Theil durch Bleioxyd gefällt, die letzten Antheile mit Barytwasser. Die filtrirte Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt, wurde über Schwefelsäure gestellt.

In wenigen Stunden hatten sich rhombische Prismen von unübertrefflicher Schönheit und Vollkommenheit gebildet (von der Combination : ∞ P . o P). Sie lösen sich schwierig in kaltem Wasser und waren in Aether und Alkohol vollkommen unlöslich. Mit Kali zusammengebracht entwickelten sie Ammoniak.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben :

I. 0,1922 Grm. Substanz 0,1048 Grm. Kohlensäure und 0,1008 Grm. Wasser.

II. 0,2350 Grm. Substanz gaben 0,5700 Grm. Platinsalmiak.

Oder in Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	14,86	»
Wasserstoff	5,82	»
Stickstoff	»	15,28

woraus sich indessen keine Formel berechnen läfst, die man von der des Glycocolls hätte ableiten können. Aufserdem hatte ich keine Substanz mehr um den Schwefelsäuregehalt zu bestimmen.

Wenn ich daher die Formel :

$$C_2\ H_2\ O,\ NH_4\ O,\ SO_3$$

(welche 13,86 pC. Kohlenstoff, 6,81 pC. Wasserstoff und 16,36 pC. Stickstoff verlangt) vorbringe, so geschieht diefs nicht, weil ich sie für festgestellt halte, sondern nur um annähernd die Wirkung der Schwefelsäure zu zeigen. Die Ableitung aus der Formel des Glycocolls ist folgende :

$$C_4\ H_4\ NO_2 + 2\ HO,\ SO_3 = C_2\ H_2\ O,\ NH_4\ O,\ SO_3 + C_2\ O_3.$$

Wenn man den Körper mit Kalihydrat schmilzt, dann in Salzsäure löst, so erhält man durch Barytlösung einen reichlichen Niederschlag, wodurch die Gegenwart der Schwefelsäure angezeigt wird. Da nun, wie schon die Darstellung des Körpers zeigt, eine Lösung des Salzes keine Reaction auf Schwefelsäure giebt, so mufs letztere in einem ähnlichen Zustande darin, wie in den schwefelweinsauren Salzen enthalten seyn.

Die concentrirte Lösung des Körpers gab mit Chlorbarium einen in Salzsäure löslichen Niederschlag; mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der in Salpetersäure nicht merklich löslich war; mit Chlorkalium entstand sogleich kein Niederschlag; durch Zufügen von Ammoniak bildeten sich Krystalle.

Die geringe Menge Substanz, welche mir zu Gebote stand, sowie Mangel an Zeit hinderten die fernere Untersuchung dieses interessanten Körpers.

Wirkung des Chlors *).

Wenn durch eine ziemlich concentrirte Lösung von Glycocoll ein Strom von Chlor geleitet wird, so wird dasselbe rasch unter Entwicklung einer reichlichen Menge von Kohlensäure absorbirt. Wärme und Sonnenlicht befördern die Einwirkung. Es wurde ein Liebig'scher Kaliapparat, wie zur Verbrennung, mit einer Lösung von Glycocoll gefüllt und ein langsamer Chlorstrom durchgeleitet, so dafs Alles vollständig absorbirt wurde. Am Ende des dritten Tages wurde der Procefs unterbrochen und die Flüssigkeit zur Syrupconsistenz abgedampft. Ein Tropfen davon gab mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorbarium oder Chlorcalcium versetzt einen weifsen, krystallinischen Niederschlag.

Die Flüssigkeit wurde daher mit Baryt gesättigt, filtrirt und mit absolutem Alkohol versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen, wobei es sich dann zeigte dafs nur eine kleine Menge von Glycocoll zersetzt worden war.

Die Flüssigkeit wurde nun von neuem in den Kaliapparat gebracht und während acht Tagen ununterbrochen ein langsamer Strom von Chlor durchgeleitet; aber selbst dann war noch etwas Glycocoll ungeändert. Chlorbarium gab mit der concentrirten Lösung nach der Neutralisation mit Ammoniak einen Niederschlag, der sich in Wasser löste. Auch in Salpetersäure war er löslich, wurde aber daraus durch Ammoniak nicht mehr gefällt.

---

*) Mulder bemerkte keine Einwirkung des Chlors auf Glycocoll, was entweder von der unreinen Substanz, oder der zu kurzen Dauer des Versuchs herrührt.

Nach dem Waschen und Trocknen war der Barytniederschlag in Wasser kaum etwas löslich — selbst nicht bei längerem Kochen. Er enthielt weder Chlor noch Stickstoff. Die Barytverbindung gab bei der Analyse folgende Resultate :

I. 0,3218 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,1544 Grm. Kohlensäure und 0,0547 Grm. Wasser.

II. 0,0626 Grm. Substanz gaben 0,5210 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die einzige einfache Formel, welche daraus sich ableitet, ist :

$$C_3\ H_3\ O_6 + BaO,$$

welche berechnet giebt :

		berechnet		gefunden
3 Aeq.	Kohlenstoff	18	12,36	13,08
3 „	Wasserstoff	2	2,05	1,89
6 „	Sauerstoff	48	32,99	33,38
1 „	Baryt	76,6	52,60	51,65
		145,6	100,00.	

Von dieser Formel gilt dasselbe, was ich von der vorhergehenden bemerkt habe.

Ich will durch sie nur zeigen, dafs das Chlor nicht auf dieselbe Art, wie auch viele andere Substanzen, auf den Leimzucker wirkt, bei denen unter Abscheidung einer gewissen Anzahl von Wasserstoffäquivalenten eine gleiche Anzahl von Chloräquivalenten eintritt.

Die Wirkung des Chlors auf den Leimzucker wäre etwa folgende :

$$C_4\ H_4\ NO_3 + 5\ HO + 3\ Cl = C_3\ H_3\ O_6 + NH_4\ Cl + CO_2 + 2\ HCl.$$

Derselbe Körper wurde durch Zusammenbringen der wässerigen Lösungen von übermangansaurem Kali und Leimzucker erhalten.

Eben so bildete er sich bei lange fortgesetztem und wiederholtem Kochen einer Leimzuckerlösung mit Salpetersäure Auch durch allmäligen geringen Zusatz von gepulvertem chlorsaurem Kali zu einer Lösung von Glycocoll in Salzsäure, geht eine langsame Oxydation vor sich und man erhält ein Product, das, wie in den vorhergehenden Fällen, mit Baryt denselben weifsen und krystallinischen Niederschlag giebt.

Ich habe schon der prächtigen rothen Farbe erwähnt, welche eine Lösung von Glycocoll annimmt, wenn man sie mit Kali erwärmt. Bei starker Concentration entwickelt sich Ammoniak und Wasserstoffgas, so lange bis die Masse fest wird. Mit Salzsäure hierauf behandelt wird Blausäure frei und bei Gegenwart eines Eisensalzes fällt Berlinerblau. Die wässerige Lösung giebt mit Chlorcalcium einen in Essigsäure unlöslichen weifsen Niederschlag, der sich als oxalsaurer Kalk zeigte.

Die Zersetzung durch Kali läfst sich durch folgendes Schema versinnlichen :

1 Aeq.	Cyan	C_2		N	
1 „	Ammoniak	„	H_3	N	
2 „	Oxalsäure	C_4	„	„	O_6
2 „	Kohlenoxyd	C_2	„	„	O_2
7 „	Wasserstoff	„	H_7	„	„
2 Aeq.	Glycocoll	C_8	H_{10}	N_2	O_8.

Glycocoll und Schwefelwasserstoff.

Die Leichtigkeit, mit der Glycocoll Verbindungen eingeht, sowie das Interesse, welches die schwefelhaltigen Körper durch die Zersetzungsproducte des Organismus haben, veranlafste mich, den Leimzucker mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln.

Die Formel des Taurins ist nach Redtenbacher*) :

$$C_4\ H_7\ N\ O_6\ S_2 = C_4\ H_5\ NO_4,\ 2\ HO,\ 2\ S$$

*) Diese Annalen Bd. LVII. S. 170.

und enthält demnach die Elemente von Glycocollhydrat, 2 Atome Wasser und 2 At. Schwefel.

Es wäre daher möglich, dafs durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und folgende Oxydation ein Körper von gleicher Formel erhalten werden konnte.

Zwei At. Cystin enthalten die Elemente von 3 At. Glycocollhydrat, wovon sich 1 Aeq. Ammoniak getrennt hat und worin 4 At. Sauerstoff durch 4 At. Schwefel ersetzt sind.

$$2\ (C_6\ H_6\ NO_4\ S_2) = C_{12}\ H_{12}\ N_2\ O_{12} + S_4 — NH_3,\ O_4.$$

Die Bildung dieses Körpers war daher auch möglich, aber so lange ich auch Schwefelwasserstoffgas auf Leimzucker einwirken lassen mochte, zeigte sich doch keine Veränderung und ich erhielt den Leimzucker immer unverändert aus der Lösung wieder.

Redtenbacher machte die Bemerkung, dafs Taurin die Elemente von Aldehydammoniak und schwefeliger Säure enthält:

$$C_4\ H_7\ NO_6\ S_2 = C_4\ H_3\ O,\ NH_3,\ HO + S_2\ O_4$$

und erhielt durch Einwirkung beider Bestandtheile eine Verbindung von eigenthümlichen, von denen des Taurins ganz verschiedenen Eigenschaften.

Eine ähnliche Verbindung würde man erhalten, wenn unter Eintritt von 2 At. Schwefel 2 At. Wasser sich mit 1 At. Glycocoll vereinigen würden.

In dieser Absicht wurde Glycocoll in fünffach Schwefelkalium gelöst und nach Zusatz von Weingeist die Lösung über Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Nach mehreren Wochen zeigten sich Krystalle auf dem Boden des Gefäfses und an den Seiten desselben hatte die Masse efflorescirt. Nach der Behandlung mit kochendem Wasser blieb Schwefel zurück. Das Filtrat erstarrte, langsam bis zur Syrupconsistenz abgedampft, zu einer krystallinischen Masse.

Zu einer Lösung der Krystalle wurde Schwefelsäure ge-

bracht, worauf sich unter Entwicklung von schwefliger Säure Schwefel ausschied. Es sich hatte demnach unterschwefligsaures Kali gebildet, wie immer bei dem Aussetzen von fünffach Schwefelkalium an die Luft geschieht.

Auf Zusatz von Platinchlorid entstand ein Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, ohne Entbindung von schwefliger Säure oder von Schwefel. Es blieb demnach in der Lösung ein Körper :

$$C_4\ H_4\ NO_3,\ HO,\ S_2\ O_2 = C_4\ H_7\ NO_6\ S_2 - H_2.$$

Constitution des Glycocolls.

Es drängt sich nun von selbst die Frage auf, in welche der gewöhnlichen Abtheilungen der Chemie soll man das Glycocoll stellen? Ist es eine Basis, eine Säure oder ein Salz?

Die verschiedenen Verbindungen, welche dasselbe eingeht, scheinen auf den ersten Blick die Antwort zu erschweren. Die folgende Zusammenstellung der Verbindungen des Glycocolls mit ähnlichen, hauptsächlich anorganischen, werden nicht ohne Einflufs bei der Lösung der Frage seyn :

Als Säure.

$C_4\ H_4\ NO_3,\ CuO,$ (aq.)	$SO_3,\ CuO$
$C_4\ H_4\ NO_3,\ PbO,$ „	$SO_3,\ PbO$
$C_4\ H_4\ NO_3,\ AgO,$ „	$SO_3,\ AgO.$

Als Basis.

a.	
$C_4\ H_4\ NO_3,\ SO_3$	$AgO,\ SO_3$
$C_4\ H_4\ NO_3,\ NO_5$ (2 aq.)	$AgO,\ NO_5.$
b.	
$C_4\ H_4\ NO_3,\ SO_3,\ HO$	$ZnO,\ SO_3,\ HO$
$C_4\ H_4\ NO_3,\ HCl,\ HO$	$BaO,\ HCl,\ HO$
$C_4\ H_4\ NO_3,\ \overline{O},\ HO.$	$KO,\ \overline{O},\ HO.$
c.	
$C_4\ H_4\ NO_3,\ HO,\ \overline{A},\ 2\ HO.$	$NH_3,\ \overline{A},\ 2\ HO.$

Als Haloïdsalz.

$C_4 H_4 NO_3$, KCl.	HgCl, KCl.

Wie Platinchorid.

$C_4 H_4 NO_3$, Ber, HCl	$PtCl_2$, Ber, HCl
$C_4 H_4 NO_3$, BaCl, (2 aq.)	$PtCl_2$, BaCl.

Als Amphidsalz.

$C_4 H_4 NO_3$, AgO, NO_5	
$C_4 H_4 NO_3$, KO, NO_5.	HgO, NO_5, AgO, NO_5.

Wie Ammoniak.

$C_4 H_4 NO_3$, $PtCl_2$ (2 aq.)	$N_2 H_6$, $PtCl_2$ (Gros.)

Wie die Magnesiareihe.

$C_4 H_4 NO_3$, SO_3, KO, SO_3	MgO, SO_3, KO, SO_3 (6 aq.)
$C_4 H_4 NO_3$, SO_3, NH_4O, SO_3 + 2 aq.	MgO, SO_3, NH_4O, SO_3 „
$C_4 H_4 NO_3$, HO, 2 CuO | NO_5, HO	3 CuO, NO_5, HO
2 ($C_4 H_4 NO_3$) HCl, HO	2 NH_3, ZnCl, HO
3 ($C_4 H_4 NO_3$) 2 SO_3, 2 HO.	3 Hg_2O, 2 NO_5, 3 HO.

Aufserdem

$C_4 H_4 NO_3$, $\overline{U}$, $NH_4O\overline{U}$.	HO, $\overline{U}$, $NHO\overline{U}$.

In obiger Tafel finden sich Repräsentanten beinahe aller Klassen der chemischen Verbindungen. Es wird hier an seinem Orte seyn, diese Aehnlichkeit mit andern Körpern ein wenig weiter auszuführen, um den Platz für das Glycocoll genauer bestimmen zu können.

Die grofse Wahrheit, dafs die besondern Eigenschaften gewisser Körper von der Form, dem Volumen und der Dichtigkeit ihrer kleinsten Theile abhängen, oder, um mich anders auszudrücken, dafs mit jeder Aenderung dieser Eigenschaften der Moleküle

eine entsprechende Aenderung in den charakteristischen Eigenschaften des ganzen Körpers vor sich geht, gewinnt täglich eine klarere Bedeutung.

Die Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Phosphorsäure, Pyro- und Metaphosphorsäure, sind blofs durch verschiedene Form, Raum und Dichtigkeit derselben Atome hervorgerufen. Diefs gilt auch für Cyansäure, Knallsäure und Cyanursäure, Methyloxyd und Alkohol, Essigsäure und ameisensaures Methyloxyd etc.

Durch andere Untersuchungen hat es sich ergeben, dafs man einzelne Atome eines Körpers durch andere verschiedener Natur ersetzen kann und doch viele charakteristische Eigenschaften ungeändert bleiben. So ist es bekannt, dafs mehrere Gruppen isomorpher Körper — die Alaune z. B. — viele chemische und physikalische Eigenschaften gemein haben. Aber sie haben auch gleiche Gestalt und gleiches Volum.

Es bedarf nur einer geringen Ausdehnung der Ideen, die nothwendig aus diesen Thatsachen entspringen, um zu der Frage zu gelangen: verdanken nicht die Säuren ihre gemeinsamen Eigenschaften einer gleichen Gruppirung der Atome? nicht ebenso die Basen oder die Salze?*)

---

*) Ich möchte hier folgende interessante Zusammenstellung anführen:

$C_4 H_3 \overset{H}{N} O_3$ = Glycocoll

$C_4 H_3 \overset{H}{O} O_3 \times 3$ = Traubenzucker

$C_4 H_3 \overset{Pb}{O} O_3$ = Bleizucker

$C_4 H_3 \overset{H}{H^{1/2} O^{1/2}} O_3$ = $^1/_3$Glyceryloxyd

Diese Körper haben ähnlichen Geschmack. Ist dieser wohl von der ähnlichen Anordnung ihrer kleinsten Theilchen abhängig? Man wird hierbei an die grofse Anzahl von Säuren erinnert, deren Formel:

$$(R) + O_4,$$

deren saurer Geschmack vielleicht auch von dieser Form abhängt.

Wir wollen diese Annahme mit den Eigenschaften des Glycocolls vergleichen, wobei wir zu folgenden Betrachtungen gelangen.

1) Wir haben bereits bemerkt, dafs Glycocoll die Elemente des fumarsauren Ammoniaks enthält :

$$C_4\ H_4\ NO_3 = C_4\ HO_3 + NH_3.$$

2) Man kann es ebenso als cyansaures Methyloxydhydrat betrachten :

$$C_4\ H_4\ NO_3 = C_2\ H_4\ O_2 + C_2\ NO$$

ein Zucker, in dem Alkohol und Kohlensäure durch Cyansäure und Holzgeist ersetzt sind. Ein Versuch, Holzgeist durch Destillation mit Kali aus Glycocoll zu erhalten, gab nicht das gewünschte Resultat.

Dumas nimmt an, dafs die Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit Ammoniak, aus Amid, schwefeliger Säure und Wasser besteht :

$$NH_3,\ SO_3 = HO,\ NH_2,\ SO_2.$$

Kane dagegen betrachtet dasselbe als Schwefelsäurehydrat, worin 1 Atom Sauerstoff durch Amid ersetzt ist :

$$NH_3,\ SO_3 = S\left.\begin{matrix}O_3\\NH_2\end{matrix}\right\}H.$$

Glycocoll kann ähnlich betrachtet werden, als bestehend aus Bernsteinsäure, Amid und Wasser.

3) $C_4\ H_4\ NO_3 = HO,\ NH_2,\ C_4\ H_2\ O_3$

oder als Aepfelsäure, worin ein Atom Sauerstoff durch Amid ersetzt ist. $C_4\ H_2\ O_4 = (1/3\ ?)$ Atom Aepfelsäure.

4) $C_4\ H_4\ NO_3 = C_4\ H_2\left.\begin{matrix}O_3\\NH_2\end{matrix}\right\}$

verdoppelt man seine Formel, so erhält man Asparagin.

$$2\ (C_4\ H_4\ NO_3) = C_8\ H_8\ N_2\ O_6.$$

Da das At. Wasser in dem krystallisirten Glycocoll sowohl durch Säuren als durch Basen vertretbar ist, so wird es nicht

unmöglich seyn, aus ihm einen Körper zu erhalten, der mit Asparagin gleiche elementare Zusammensetzung hat.

Aehnliche Metamorphosen haben sich bei den chemischen Untersuchungen häufig gezeigt. Die Umwandlung des Styrols in Metastyrol durch Hitze *) oder längeres Schütteln **) gehört zu den merkwürdigsten. Die freiwillige Umsetzung des cyansauren Ammoniaks in Harnstoff, des Aldehyds in Metaldehyd, der Cyansäure in Cyamelid, die Umwandlung des Alloxans in Alloxansäure, der verschiedenen Phosphorsäuren in einander, lassen es nicht unmöglich scheinen, obige Metamorphose zu bewirken. Es würde nicht unerwarteter als die künstliche Bildung des Harnstoffs seyn, durch die Verbindung von Harnstoff und Traubenzucker Glycocoll zu erhalten.

$$C_2\ H_4\ N_2\ O_2 + C_6\ H_6\ O_6 = 2\ (C_4\ H_5\ NO_4)$$

Harnstoff ½ At. Traubenzucker Glycocoll.

Der Umstand, dafs bei der Darstellung des doppeltschwefelsauren Glycocoll-Ammoniaks Fumarsäure ausgetrieben wird, führt zu folgender Betrachtung. Wenn die ausgeschiedene Fumarsäure sich mit überschüssigem Glycocoll verbinden würde, so entstände ein Körper, der die Elemente der Asparaginsäure enthält.

5) $C_4\ H_4\ NO_3 + C_4\ H\ O_3 = C_8\ H_5\ N\ O_6$

fumarsaures Glycocoll Asparaginsäure.

Zwei At. Glycocoll enthalten ebenso die Elemente des Allophansäureäthers ***).

6) $2\ (C_4\ H_4\ NO_3) = C_4\ H_5\ O + C_4\ N_2\ H_3\ O_5$.

Glycocollhydrat enthält die Elemente des Salpeteräthers.

---

*) Blyth und Hofmann diese Annal. Bd. LII. S. 311.

**) Sullivan, Phil. Mag.

***) Diese Annal. Bd. LIX. S. 292.

7) $C_4 H_4 NO_3, HO = C_4 H_5 O, NO_3$.

Es sind diefs zwei Körper von den entgegengesetztesten Eigenschaften, der eine flüssig und flüchtig, der andere fest und nicht sublimirbar.

Ein ähnlicher Fall ist bei den Cyanchloriden bekannt, wo ein gasförmiger von Gay-Lüssac und ein fester von Serüllas entdeckt wurde, sowie bei Metaldehyd und Aldehyd.

Es wird daher nicht länger auffallend seyn, dafs ein Körper, welcher, wie gezeigt, so viele Beziehungen hat, nur schwierig in den gegebenen chemischen Klassen untergebracht werden kann.

Man mufs nach dem hier Vorgebrachten schliefsen, dafs Glycocoll zu gleicher Zeit Säure, Basis und Salz seyn kann, indem es alle Eigenschaften zeigt, wodurch jede dieser Klassen von den andern sich unterscheidet. Durch diesen Besitz so verschiedenartiger Eigenschaften zeichnet sich dieser Körper vor allen anderen aus.

Constitution der Hippursäure.

Schon vor langer Zeit wurde bemerkt, dafs man bei der Darstellung der Hippursäure, wenn die Hitze zu grofs und zu schnell verdampft wird, nur Benzoësäure erhält *).

Wenn man Hippursäure mit Schwefelsäure und Braunstein behandelt, so entwickelt sich Kohlensäure und aus der warm filtrirten Lösung krystallisirt Benzoësäure, während im Filtrat schwefelsaures Ammoniak gelöst bleibt **).

Berzelius ***) bemerkt hierbei, dafs Hippursäure als

*) Schwarz, diese Annal. Bd. LIV. S. 30.

**) Berzel. Jahresbericht 1840. S. 701.

***) Berzel. Jahresbericht 1836. S. 462.

bestehend aus Benzoësäure und einem Körper, dessen Formel :

$$C_4\ H_4\ NO_3$$

angenommen werden kann.

Pelouze suchte zu zeigen, dafs Hippursäure je ein Atom Cyanwasserstoffsäure, Bittermandelöl und Ameisensäure enthält.

$C_2\ H\ N$ = Cyanwasserstoffsäure
$C_{14}\ H_6$ „ O_2 = Bittermandelöl
$C_2\ H$ „ O_3 = Ameisensäure
$C_{18}\ H_8\ NO^5$ = Hippursäure.

Fehling *) dagegen betrachtete sie als zusammengesetzt aus Benzamid und Fumarsäure :

$C_{14}\ H_7\ N\ O_2$ = Benzamid
$C_2\ H$ „ O_3 = Fumarsäure
$C_{18}\ H_8\ N\ O_5$ = Hippursäure.

Diese Speculationen sind nun durch Dessaignes glückliche Entdeckung, dafs Hippursäure durch Behandlung mit starken Säuren oder Alkalien in Benzoësäure und Leimzucker zerfällt, vorüber.

Wenn man Glycocoll mit kaustischem Kali behandelt, so erhält man unter andern Producten Cyankalium und Ammoniak. Ersteres giebt mit Säuren Blausäure, welche mit Wasser sich in Ameisensäure und Ammoniak zersetzt :

$$C_2\ N\dot{K} + 3\ HO + HCl = KCl + C_2\ HO_3 + NH_3.$$

Physiologische Beziehungen des Glycocolls.

Ure **) bemerkte, dafs nach dem Genufs von Benzoësäure der menschliche Harn Hippursäure enthält. Diese seiner

*) Diese Annal. Bd. XXVI S. 60.
**) L'Institut. Nr. 399 u. Nr. 401.

Zeit sehr auffallende Thatsache wurde von Garnod*) und von Keller**) auf die genügendste Weise bestätigt.

Pettenhofer***) fand in dem Harn eines an Veitstanz leidenden Mädchens, das nur Aepfel und Brod genofs, eine bedeutende Menge von Hippursäure. Bei der Rückkehr zur animalischen Kost verminderte sich die abnorme Menge dieses Körpers.

Die Gegenwart dieser Säure in dem Urin der Pferde und des Rindviehs und der blofs von Pflanzenkost lebenden Menschen ist allgemein bekannt.

Diese Thatsachen, in Verbindung mit der jüngst entdeckten Constitution der Hippursäure fordern zu der Untersuchung auf:

Sind Glycocoll und Benzoësäure als solche, Theile der Gewebe des thierischen Körpers, von Albumin, Fibrin, Caseïn oder der correspondirenden Körper in den Samen und Säften der Pflanzen?

1) Braconnot erhielt Glycocoll durch Behandlung des Leims mit Schwefelsäure, Mulder und Boussingault mit kaustischem Kali und Keller aus den Geweben oder Flüssigkeiten des menschlichen Körpers mit Benzoësäure.

Die Gruppe der Atome in dem Glycocoll widersteht kräftiger der zerstörenden Einwirkung der Schwefelsäure oder des Kalis in der Wärme als die übrig bleibenden Elemente des Leims, die gröfstentheils oxydirt werden.

Das Albumin, Fibrin oder Caseïn, was aus der Nahrung ins Blut übergegangen ist, beginnt, sobald es ein Theil des lebenden Organismus geworden ist, wieder sich zurück in Kohlensäure, Ammoniak, schwefelsaure, phosphorsaure Salze und Wasser zu verwandeln, woraus es entstanden ist. Sie

*) Phil. Mag. Bd. XX S. 501.

**) Diese Annal. Bd. XLIII S. 108.

***) Diese Annal. Bd. LIII S. 86.

werden oxydirt, aber nicht alle diese complexen Verbindungen dadurch zugleich hervorgebracht. Bei einem gewissen Zeitpunkt tritt Glycocoll aus und erscheint in dem Urin als Hippursäure, so wie es bei der Behandlung mit Kali oder Schwefelsäure der Oxydation entgeht.

2) Fumarsäure*) findet sich in vielen Pflanzen. Asparagin enthält die Elemente von Fumarsäure und Ammoniak und könnte bei geeigneter Umsetzung Glycocoll geben

$$2\,(C_4\,H\,O_3,\,NH_3) = C_8\,H_8\,N_2\,O_6 = 2\,(C_4\,H_4\,NO_3).$$

3) Schlieper **) erhielt durch Behandlung von Leim mit Chromsäure neben andern Producten Benzoësäure. Dieselbe Säure kommt im Pflanzenreich häufig vor, z. B. im Benzoëharz.

Wir finden demnach Benzoësäure und Glycocoll (Asparagin) in dem Pflanzenreich, in den thierischen Geweben und in der Form von Hippursäure in dem Urin.

Es bleibt noch nachzuweisen, ob sie ebenso in dem thierischen und vegetabilischen Albumin, Fibrin und Caseïn enthalten sind.

Bildung der Harnsäure-Concretionen.

Keller fand nach Abscheidung der Hippursäure Harnstoff und Harnsäure in dem Urin und schlofs daraus, dafs die Annahme Ure's, nach welcher Benzoësäure die Bildung der Harnsteine verhindern sollte, voreilig sey.

Die folgenden Versuche mögen in Hinsicht auf diesen Gegenstand hinreichendes Interesse darbieten um ihre Erwähnung zu rechtfertigen.

Morgenharn (bei vegetabilischer und animalischer Nahrung) wurde im Wasserbade zur Syrupconsistenz abge-

*) Nehmen wir Aepfelsäure dazu, so wird die Anzahl beträchtlich vermehrt. Buchner's Repert. Bd. XXXIV, S. 368 und diese Annal. Bd. XXXI S. 241, Bd. LI S. 246 u. Bd. XXXVIII S. 257.

**) Diese Annal. Bd. LVIII S. 1.

dampft und auf Glycocoll geprüft. Aber weder in dem alkoholischen Auszug, noch in dem Rückstand, konnte durch Kupferoxyd Glycocoll nachgewiesen werden. Salpetersäure gab einen Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff, doch nicht in bedeutender Menge.

Den folgenden Abend um 10 Uhr wurden 4 Gramm Glycocoll, in Wasser vertheilt, eingenommen, ohne dafs die geringste Einwirkung bemerkt wurde. Der folgende Morgenharn reagirte sauer, hatte aber dieselbe Farbe, wie der vorhergehende. Nach dem Abdampfen zur Syrupconsistenz war die Menge bedeutender wie früher.

Ein Theil wurde mit Oxalsäure versetzt, dann genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit Weingeist ausgezogen. Ein anderer Theil wurde mit einem Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach dem Abdampfen zur Syrupconsistenz gaben beide Proben, mit Kupferoxyd geprüft, keine Spur von Glycocoll zu erkennen.

Glycocoll war daher verschwunden und anstatt seiner fanden sich beträchtliche Mengen von Harnstoff und Harnsäure. Ich habe schon früher erwähnt, dafs wenn man von 2 At. Glycocollhydrat ½ At. Traubenzucker abzieht, Harnstoff übrig bleibt. Es ist daher möglich, dafs Glycocoll in dieser Art sich umsetzt und der Zucker in seine Oxydationsproducte zerfällt. In dieser Absicht wurde dasselbe mit Salpetersäure behandelt; aber man mochte concentrirte oder verdünnte Säure, starke oder anhaltende schwächere Wärme anwenden, man erhielt nicht das gewünschte Resultat.

Harnsäure kann als cyanursaures Glycocoll betrachtet werden.

$$C_{10}\ H_4\ N_4\ O_6 = C_6\ N_3\ O_3, C_4\ H_4\ NO_3.$$

Wenn Benzoësäure im Stande ist, Glycocoll von der Harnsäure wegzunehmen, so können die übrigbleibenden Elemente

durch Zutritt von Wasser geradezu in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen :

$$C_6\ N_3\ O_3 + H_6\ O_6 = 6\ (CO_2) + 3\ (NH_3).$$

Obgleich auf diesen einzelnen Versuch wenig Werth zu legen ist, so scheint er doch die Annahme Ure's zu unterstützen. Harnsäure findet man, wenn die Producte der Umsetzung unvollkommen oxydirt sind *). An Harnsäureconcretionen leiden besonders Personen von sitzender Lebensweise.

Jede Bewegung, indem sie die Einwirkung des Sauerstoffs vermehrt, macht die Oxydation der Producte der Umsetzung vollkommener. Wenn ein Theil der Producte, welche sich gewöhnlich mit dem Sauerstoff verbinden, entfernt werden könnte, so würden die übrigbleibenden vollständiger oxydirt und so die Bildung der Harnsteine unmöglich werden. Glycocoll ist eins dieser Producte. Wenn es sich mit Benzoësäure verbindet, so wird dem Blut ein Verzehrer des Sauerstoffs entzogen. Eine Reihe von Versuchen über den Gehalt des Urins an Harnsäure bei dem Genufs von Benzoësäure, wird nicht verfehlen, diese wichtige Frage zu lösen.

Es ist meine Absicht, diese Untersuchung, namentlich die der Zersetzungsproducte (welche man mehr als qualitative denn als quantitative Versuche betrachten mufs) so bald wie möglich fortzusetzen.

---

*) Liebig, Thierchemie 2te Ausg. S. 125.

Ueber Palmitonsäure und Palmitinsäure;

von *H. Schwarz*, Dr. phil.

Bei dem Versuche, die von Fremy im Palmöl entdeckte, von Stenhouse näher untersuchte Palmitinsäure darzustellen, glaubte ich rascher zum Ziele zu gelangen, wenn ich dieselbe aus der durch Pressen möglichst von Oelsäure befreiten und durch Schmelzen an der Luft entfärbten, käuflichen Säure, wie sie zu Lichten verarbeitet wird, zu gewinnen versuchte. Diese letztere zeigte einen Erstarrungspunkt von 49° C. und als ich daher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol denselben erst auf 51° C. erhöht fand, fürchtete ich, noch lange diese Operation wiederholen zu müssen, um den Schmelzpunkt der reinen Palmitinsäure (60° C.) zu erhalten. Wie erstaunte ich aber, als der Erstarrungspunkt meiner Säure bei 51° C. bis 51,5° C. constant blieb und ebenso auch der Schmelzpunkt nicht über 52,5° C. bis 53° C. gebracht werden konnte. Vor allen Dingen war es nun wichtig, gerade auf diesen Umstand genauer einzugehen. Die dazu nöthigen Bestimmungen wurden stets auf zweierlei Weise ausgeführt, einmal auf die bekannte Art in Glasfäden, dann, indem ich ein Thermometer mit kleiner Kugel in die geschmolzene Masse eintauchte, bis die Kugel überall damit benetzt war und das Thermometer eine Temperatur von 10° C. bis 20° C. über dem wahrscheinlichen Erstarrungspunkte zeigte. Es wurde nun herausgezogen, so gegen ein helles Fenster z. B. oder eine Lampenflamme gehalten, dafs ein deutliches Spiegelbild auf der Kugel erschien, und nun die Temperatur in dem Momente abgelesen, wo sich dasselbe durch Abkühlung trübte. Diefs ist eine sehr einfache, zeitsparende und genaue Beobachtungsmethode, deren Mittheilung ich dem Herrn Dr. Heintz verdanke. Uebrigens wurde gewöhnlich jede dieser

Beobachtungen zwei- bis dreimal wiederholt. Diesen Erstarrungspunkt von 51° C. fand ich also:

1) nach drei- bis viermaligem Krystallisiren aus Alkohol, bei zwei aus verschiedenen Stücken roher Säure dargestellten Portionen;

2) ebenso, nachdem man beide zum fünften- und sechstenmale demselben Reinigungsprozefse unterworfen hatte;

3) sowohl bei den ersten als den letzten Antheilen der Säure, die herauskrystallisirten, sowie im Rückstande des zuletzt durchgewaschenen Alkohols; *)

4) nach dem nochmaligen Verseifen mit Kali, Auspressen und Abwaschen der entstandenen Seife mit kaltem Alkohol und Zersetzen mit Salzsäure;

5) bei den ersten Portionen der überdestillirten Säure;

6) bei den letzten Antheilen derselben, nachdem sie durch Alkohol von den durch zu grofse Erhitzung entstandenen Zersetzungsproducten befreit waren;

7) bei der Säure, welche durch die Behandlung mit Salpetersäure unverändert geblieben war, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol u. s. w.

Nachdem nunmehr durch diese Reihe von Beobachtungen jener constante Erstarrungspunkt von 51° C. festgestellt war, konnte ich anfangen, diese meine Säure für eine eigenthümliche zu halten. Die übrigen Eigenschaften derselben im Zustande der möglichsten Reinheit waren hinreichend von denen der Palmitinsäure Fremy's und Stenhouse's verschieden, um obige Annahme zu bestätigen. Vor allen krystallisirte die neue Säure aus Alkohol statt wie die Palmitinsäure in breiten, atlasglänzenden Blättern, in matten, blendend weifsen, körnigen

*) Siehe Gottlieb über Oelsäure; diese Annalen Bd. LVII. Heft 1. S. 37.

Massen; bei gröfserer Verdünnung der Lösung und sehr langsamem Abkühlen in sternförmig vereinigten Flocken, die sich unter dem Mikroscop als aus rispenartig aneinandergereihten Blättchen zusammengesetzt erwiesen. Auch geschmolzen und erstarrt ergab sie sich ganz verschieden von der stark blätterig krystallinischen Palmitinsäure; sie war dann wachsartig durchscheinend, auf dem Bruch schwachfaserig und auf der Oberfläche zeigten sich um verschiedene Punkte concentrische Wellen, ein Charakter, der diese Säure selbst noch bei grofser Verunreinigung mit Oelsäure erkennen läfst. Sie war endlich unverändert destillirbar, indem blofs beim häufigen Zurückfliefsen an den überhitzten Retortenwänden zuletzt schwache Bräunung, Erniedrigung des Schmelzpunktes und brenzlicher Geruch eintrat; aus dem Ueberdestillirten liefs sich durch kochendes Wasser nicht eine Spur Fettsäure ausziehen, was evident für die gänzliche Abwesenheit der Oelsäure spricht. Mit Kali verseift und in heifsem Alkohol gelöst, gab sie beim Erkalten eine durchscheinende, opodeldokartige Seife, in der sich erst nach längerem Stehen dendritische Krystalle bildeten, bis endlich die ganze Masse opak und weifs wurde. Die davon sehr verschiedenen Eigenschaften des palmitinsauren Kalis siehe unten. Eine alkoholische Lösung der Säure, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, liefs ein schwach krystallinisches, ammoniakhaltiges und in Wasser trübe sich lösendes Pulver fallen; diefs gab mit Chlorbarium, salpetersaurem Silber und essigsaurem Blei in heifsem Alkohol nur spurweise lösliche, weifse, käsige Niederschläge.

Bei den nun nöthigen Analysen wandte ich die Methode der Verbrennung in einem Porzellanschiffchen und im Sauerstoffstrome an, die dabei oft eintretenden, höchst unangenehmen Explosionen von Kohlenwasserstoffen vermied ich leicht durch Einführung eines Pfropfs von vorher wohl ausgeglühten Kupferdrehspähnen hinter dem gefüllten Schiffchen und durch

möglichst starkes Erhitzen derselben, wo dann der höchst langsame Sauerstoffstrom, im Anfange wenigstens, gröfstentheils nur dazu diente, dieselben stets oxydirt zu erhalten.

Als das Atomgewicht des Kohlenstoffs nehme ich 75, des Wasserstoffs 12,5 an.

Bei der Analyse der freien Säure erhielt ich nun folgende Resultate :

I. 0,2714 Grm. Substanz bei 180° C. geschmolzen gaben :
0,7406 „ CO^2 = 0,201981 C
0,305 „ HO = 0,0338 H.

II. 0,4574 Grm. Substanz (dieselbe Darstellung) ergaben :
1,2473 „ CO^2 = 0,340172 C und
0,5045 „ HO = 0,05605 H.

III. 0,3917 Grm. Substanz (nochmals gereinigt) ergaben :
1,0682 „ CO^2 = 0,291327 C
0,4383 „ HO = 0,0487 H.

Bei diesen Verbrennungen war noch kein Pfropf von Kupferdrehspänen eingeschoben worden und sie mochten wegen der Explosionen daher kein so genaues Resultat ergeben haben.

Mit diesem erhielt ich bei höchst langsamer Verbrennung von derselben Substanz wie bei III. folgende Resultate :

IV. 0,2774 Grm. Substanz ergaben :
0,7600 „ CO^2 = 0,2072 C und
0,3113 „ HO = 0,03458 H.

V. 0,2773 Grm. Substanz (andere Bereitung) ergaben :
0,7595 „ CO^2 = 0,207154 C und
0,3080 „ HO = 0,03422 H.

Stellen wir diese Resultate zusammen, so erhalten wir :

	gefunden					berechnet		
	I.	II.	III.	IV.	V.			
C	74,422	74,373	74,375	74,719	74,693	31 C	= 2325	= 74,669
H	12,368	12,277	12,433	12,468	12,354	31 H	= 387,5	= 12,450
						4 O	= 400	= 12,881
							3112,5	= 100,000

Destillirte ich die Säure, was ziemlich leicht geschah, so zeigten die ersten sehr weifsen, aber etwas undurchsichtigern, leicht zerreiblichen Portionen noch den Schmelzpunkt von 51° C. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,4132 Grm. Substanz ergaben :
1,1340 » CO^2 = 0,3092727 Grm. C
0,4645 » HO = 0,51611 Grm. H.

Beim öfteren Zurückfliefsen an den Wänden der Retorte fiel der Schmelzpunkt auf 49° C. ja selbst auf 46° C. bis 47° C. Die übergehende Masse war gelblicher, roch stärker und die Analyse ergab einen gröfseren Kohlenstoffgehalt.

II. 0,2428 Grm. Substanz (Schmelzpunkt = 49° C.) ergaben :
0,6805 » CO^2 = 0,18559 Grm. C
0,2845 » HO = 0,03161 » H.

Wurde die obige Säure durch Umkrystallisation aus Alkohol wieder gereinigt, so stieg der Schmelzpunkt bis auf 50,5° C. bis 51° C. und der Kohlenstoffgehalt fiel.

III. 0,3003 Grm. Substanz ergaben :
0,8265 » CO^2 = 0,225409 Grm. C
0,3410 » HO = 0,03788 » H.

Diefs ist procentisch berechnet :

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
C	74,848	76,437	75,061	74,669
H	12,490	13,019	12,517	12,450.

Jene empirische Formel für die neue Säure, $C^{31} H^{31} O^4$, mufste durch Salze derselben bestätigt werden.

Leider waren diese letzteren, wie die Salze der fetten Säuren überhaupt, bis auf das Ammoniaksalz amorph und die untersuchten wenigstens nicht neutral, so dafs man aus denselben nur den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der wasserfreien Säure durch Abzug der Basis bei den Verbrennungen berechnen konnte.

Zuerst das Barytsalz stellte ich einmal durch Auflösen des Ammoniaksalzes in Alkohol und Fällen mit einer wässerigen Lösung von Chlorbarium dar. Der entstandene weifse Niederschlag wurde zuerst mit heifsem Wasser, dann mit heifsem Alkohol ausgewaschen, in welchem er spurweise, wie oben erwähnt, löslich war.

Ich erhielt mit diesem Salz folgende Resultate :

I. 0,3746 Grm. Substanz bei 120° C. getrocknet, hinterliefsen beim Glühen 0,1038 Grm. $BaO + CO^2 =$ 0,080627 Grm. BaO.

II. 0,0618 Grm. Substanz bei 120° C. getrocknet, hinterliefsen 0,0174 » $BaO + CO^2 =$ 0,013516 Grm. BaO.

III. 0,2072 Grm. Substanz ergaben :
0,4566 » CO^2 = 0,124527 Grm. C
0,1820 » HO = 0,02022 » H
0,0570 » $BaO + CO^2$ = 0,044275 » BaO *).

IV. 0,2133 Grm. Substanz ergaben :
0,4739 » CO^2 = 0,129245 Grm. C
0,1897 » HO = 0,021077 » H
0,0591 » $BaO + CO^2$ = 0,0459 » BaO.

Diefs ist in Procenten :

*) Diese Verbrennung wurde, wegen Mangel des Pfropfs von Drehspähnen, sehr durch Explosionen gestört.

	gefunden				berechnet		
	I.	II.	III.	IV.			
BaO	21,547	21,870	21,344	21,522	BaO =	956,88	= 24,183
C	»	»	60,100	60,593	31 C =	2325,0	= 58,759
H	»	»	9,759	9,881	30 H =	385,0	= 9,477
					30 =	300,0	= 7,581.

Diefs wäre also ein saures Salz; nehmen wir in demselben im Durchschnitt 21,5 pC. BaO an und 78,5 pC. fast wasserfreie Säure, und berechnen wir danach die mit gröfster Sorgfalt ausgeführte Analyse Nr. IV. in Bezug auf C und H, so erhalten wir in Procenten :

gefunden	berechnet		
IV.			
C 77,198	31 C =	2325,0 =	77,500
H 12,661	30 H =	375,0 =	12,500
O 10,241	3 O =	300,0 =	10,000
		3000,0 =	100,00.

Ein anderes, basisches Barytsalz, durch Zusatz von einer alkoholischen Lösung der neuen Säure zu einer stark ammoniakalischen Chlorbariumlösung erhalten, ergab folgendes :

V. 0,5095 Grm. Substanz bei 140° C. getrocknet, ergaben : 0,1720 » BaO + CO^2 = 0,1326 BaO, oder in Procenten :

BaO	26,026
Säure	73,974
	100,000.

Das Silbersalz, ebenso wie das erste Barytsalz dargestellt, mit sorgfältiger Vermeidung jedes Ueberschusses an Ammoniak, wodurch es gelöst und gebräunt worden wäre, ergab folgende Zahlen :

I. 0,1932 Grm. Substanz bei 100° C. getrocknet, ergaben : 0,0510 » Ag = 0,05477 AgO.

II. 0,4045 Grm. Substanz bei 100° C. getrocknet, ergaben :
0,1065 » Ag = 0,11438 Grm. AgO.

III. 0,0947 Grm. Substanz bei 100° C. getrocknet, ergaben
0,1940 » CO^2 = 0,052909 Grm. C
0,0810 » HO = 0,0090 Grm. H.

Diefs ist in Procenten :

	gefunden			berechnet		
	I.	II.	III.			
AgO	28,350	28,278	»	AgO	1450	= 32,584
C	»	»	55,648	31 C	2325	= 52,247
H	»	»	9,503	30 H	375	= 8,427
				3 O	300	= 6,742
					4450	=100,000.

Nach Abzug von 28,3 pC. AgO, erhielt man wie oben :

	gefunden	berechnet	
	III.		
C	77,612	31 C =	77,500
H	13,249	30 H =	12,500
O	9,149	3 O =	10,000
			100,000.

Sichere Resultate erhielt ich endlich mit dem Aether der neuen Säure, der sich leicht rein darstellen liefs. Es wurde zu diesem Ende die reinste Säure in absolutem Alkohol in der Wärme gelöst und in die durch ein Wasserbad erwärmte Flüssigkeit trocknes Salzsäuregas geleitet. Der Moment, wo die Aetherification begann, liefs sich leicht durch eine plötzliche Trübung und das allmählige Abscheiden von ölartigen Tropfen erkennen, indem der neue Aether (vielleicht analog dem Palmitin), selbst in heifsem Alkohol etwas schwierig löslich war. Nachdem er durch Waschen mit vielem heifsen Wasser hinreichend von Salzsäure und Alkohol befreit war, erstarrte er bei 25° C. zu einer deutlich krystallinischen Masse. Dieser Erstarrungspunkt

von 25° C., der auch nach der leicht erfolgenden Destillation constant blieb, diente mir als neuer Beweis für die Abwesenheit der Oelsäure, da eine Beimischung des Aethers derselben unmöglich den Schmelzpunkt des palmitinsauren Aethyloxydes von 21° C. auf 25° C. erhöhen konnte.

Aus Alkohol krystallisirte er beim Erkalten in breiten, weichen, glänzenden Blättern, die das Licht fast wie das chlorsaure Kali brachen. Leider war er aus denselben nicht gut zu gewinnen, indem sie wegen des niedrigen Schmelzpunktes zu leicht auf dem Filter zusammenfliefsen.

Bei den nun vorgenommenen Verbrennungen wurde die Substanz theils im Schiffchen, theils im zugeschmolzenen Glasröhrchen abgewogen, das nach abgebrochener Spitze in ein Schiffchen gelegt und so in die Verbrennungsröhre eingeschoben wurde.

I. 0,5433 Grm. Substanz (roh) ergaben :
1,5035 „ CO^2 = 0,410045 Grm. C
0,6167 „ HO = 0,06852 Grm. H.

II. 0,2560 Grm. derselben Substanz ergaben :
0,7130 „ CO^2 = 0,19445 Grm. C
0,2886 „ HO = 0,03206 „ H.

III. 0,2523 Grm. Substanz (andere Darstellung und destillirt) ergaben :
0,7030 Grm. CO^2 = 0,19172 Grm. C
0,2927 „ HO = 0,03252 „ H.

IV. 0,3266 Grm. derselben Substanz ergaben :
0,9072 „ CO^2 = 0,247418 Grm. C
0,3710 „ HO = 0,04122 „ H.

Diefs macht in Procenten :

	gefunden				berechnet	
	I.	II.	III.	IV.		
C	75,671	75,958	75,991	75,755	35 C =	2625,0=75,812
H	12,469	12,525	12,692	12,621	35 H =	437,0=12,635
					4 O =	400,0=11,553

Der aus der destillirten Säure dargestellte Aether zeigte, wie diese, einen Ueberschufs an Kohlenstoff.

V. 0,4220 Grm. Substanz (roh) ergaben :
1,1790 » CO^2 = 0,32154 Grm. C
0,4840 » HO = 0,05377 » H.

Diefs ist in Procenten :

C 76,195
H 12,744.

Zuletzt habe ich noch der Einwirkung der Salpetersäure auf meine neue Säure zu erwähnen, indem diese mir den schlagendsten Beweis für die Abwesenheit der Oelsäure bot. War nämlich diese letztere irgendwie beigemengt, so mufste sie jedenfalls durch Salpetersäure oxydirt und die reine Palmitinsäure frei gemacht werden.

Ich übergofs also die theils ganz reine, theils käufliche neue Säure mit roher Salpetersäure von 1,200 specifisches Gewicht und erwärmte in einem Kolben; es trat eine mäfsige Entwicklung von salpetriger Säure ein und nach längerem Sieden wurde die Säure immer gelber, weicher, zuletzt ölartig. Die aus drei nach 2, 6, 12 Stunden Einwirkung herausgenommenen Portionen durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnene Säure zeigte sich durch den constanten Erstarrungspunkt von 51° C., die matte, körnige Abscheidung aus Alkohol, die concentrisch-wellige Oberfläche nach dem Erstarren, endlich durch die Resultate der Analysen, als unveränderte, neue Säure.

Ich erhielt nämlich folgende Zahlen :

I. 0,3422 Grm. Substanz (aus Alkohol umkrystallisirt und bei 140° C. geschmolzen) ergaben :
0,9355 Grm. CO^2 = 0,255136 Grm. C
0,3825 „ HO = 0,0425 Grm. H.

II. 0,2935 Grm, derselben Substanz ergaben :
0,8015 „ CO^2 = 0,2185909 Grm. C.
Die Wasserbestimmung ging verloren.

III. 0,1885 Grm. Substanz (aus dem Filtrat von I. und II. durch Abdampfen gewonnen) ergaben :
0,5155 Grm. CO^2 = 0,1405909 Grm. C
0,2153 „ HO = 0,023922 Grm. H.

IV. 0,2707 Grm. Substanz (durch Umkrystallisation aus I. und II. durch Abdampfen gewonnen) ergaben :
0,7407 Grm. CO^2 = 0,202009 Grm. C
0,3060 „ HO = 0,0340 Grm. H.

V. 0,3230 Grm. Substanz (aus dem durch viel Wasser gefällten, sauren Kalisalze gewonnen) ergaben :
0,8837 Grm. CO^2 = 0,240918 Grm. C
0,3645 „ HO = 0,0405 Grm. H.

Diefs ist in Procenten :

	gefunden					berechnet		
	I.	II.	III.	IV.	V.			
C	74,588	74,467	74,639	74,624	74,587	31 C	= 2325	= 74,669
H	12,420	„	12,690	12,560	12,538	31 H	= 387,5	= 12,450
						4 O	= 400	= 12,881
							3112,5	= 100,000.

Selbst aus der reinsten Säure bildete sich durch die Salpetersäure jener mit Kali roth sich verseifender, öliger Körper, den Bromeis auch aus Stearinsäure und Elainsäure erhielt und der ein allgemeines Uebergangsproduct zu seyn scheint zu der auch aus meiner Säure sich bildenden Korksäure und den übrigen Producten.

Meine Untersuchungen über diese Körper sind noch nicht abgeschlossen genug, um für jetzt genauer hierauf einzugehen.

Meine Achtung vor dem Beobachtungstalent und Eifer der Herren Fremy und Stenhouse erlaubte es mir nicht, anzunehmen, dafs die von mir untersuchte Säure identisch sey mit der von jenen so verschieden davon charakterisirten Palmitinsäure. Eine Beobachtung Fremy's, dafs die an der Luft bis auf 300° erhitzte Palmitinsäure dann aus Alkohol in körnigen Massen krystallisirte, so wie die Bemerkung, dafs ein ganz ähnliches Verfahren ja bei der Entfärbung des rohen Palmöls angewendet werde, brachten mich bald auf den Gedanken, die Darstellung der Fremy'schen Palmitinsäure aus dem blofs durch Pressen von Oelsäure befreiten Palmöl zu versuchen.

Das Material hierzu, das mir, wie alle hierher gehörigen Substanzen, mit grofser Freundlichkeit von Herrn Fabrikanten Oehmiger in Berlin zur Disposition gestellt wurde, bestand aus schwach röthlichen, ziemlich festen Prefskuchen. Diese wurden mit Kali verseift, in heifsem Alkohol gelöst und erkalten gelassen. Wie angenehm wurde ich überrascht, als ich statt des opodeldokartigen Seifenleims eine schöne Krystallisation in concentrisch strahligen Warzen eintreten sah. Nach mehrmaliger Umkrystallisation des durch Knochenkohle entfärbten Kalisalzes, Zersetzen mit Salzsäure und nochmaligem Umkrystallisiren der Säure aus Alkohol erhielt ich endlich eine Säure, die bei 60° C. schmolz, bei 58° C. erstarrte, aus Alkohol in breiten atlasglänzenden Blättern krystallisirte und auch geschmolzen und erstarrt sich sehr krystallinisch wiefs. Die Analysen endlich hoben den letzten Zweifel, dafs diefs Fremy's und Stenhouse's Palmitinsäure sey.

I. 0,3195 Grm. Substanz (Erstarrungspunkt 58° C.) ergaben:
0,8778 „ CO^2 = 0,2394 Grm. C
0,3590 „ HO = 0,03988 „ H.

II. 0,3184 Grm. Substanz (dieselbe, nur nochmals umkrystallisirt) ergaben :
0,8755 Grm. CO^2 = 0,238772 Grm. C
0,3573 „ HO = 0,03970 „ H.

III. 0,3834 Grm. Substanz (andere Darstellung) ergaben :
1,0526 „ CO^2 = 0,287072 Grm. C
0,4300 „ HO = 0,04777 „ H.

IV. 0,4145 Grm. Substanz (andere Darstellung) ergaben :
1,1373 „ CO^2 = 0,310118 Grm. C
0,4690 „ HO = 0,05211 „ H.

Diefs ist in Procenten :

	gefunden				berechnet		
	I.	II.	III.	IV.			
C	74,929	74,991	74,870	74,819	32 C =	2400 =	75,000
H	12,491	12,468	12,461	12,549	32 H =	400 =	12,500
					4 O =	400 =	12,500
						3200 =	100,000.

Diese Palmitinsäure ist selbst im Kohlensäurestrome nicht ganz unverändert destillirbar, sie bleibt zwar ziemlich farblos, doch sinkt der Erstarrungspunkt auf 57° C.

Die Analyse zeigt ein Steigen des Kohlenstoffgehaltes.

I. 0,3160 Grm. Substanz ergaben :
0,8744 „ CO^2 = 0,238463 Grm. C
0,3582 „ HO = 0,03980 Grm. H.

Durch Umkrystallisation aus Alkohol erhielt ich jedoch wieder die reine Palmitinsäure.

II. 0,4555 Grm. Substanz ergaben :
1,2510 „ CO^2 = 0,34118 Grm. C
0,5105 „ HO = 0,05672 „ H.

Diefs ist in Procenten :

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
C	75,463	74,902	32 C = 75,000
H	12,593	12,453	32 H = 12,500
			4 O = 12,500.

Zur Constatirung wurde noch die Aethylverbindung analysirt. Man stellte sie ganz wie die oben erwähnte der neuen Säure dar, und sie zeigte bis auf einen Erstarrungspunkt von 21° C., der auch nach der leicht vor sich gehenden Destillation derselbe blieb, ganz ähnliche Eigenschaften.

Die Analysen gaben folgende Zahlen :

I. 0,3040 Grm. Substanz (roh) ergaben :
0,8410 „ CO^2 = 0,22936 Grm. C
0,3480 „ HO = 0,03866 „ H.

II. 0,3132 Grm. Substanz (destillirt) ergaben :
0,8643 „ CO^2 = 0,235718 Grm. C
0,3532 „ HO = 0,039244 „ H.

III. 0,2660 Grm. Substanz (destillirt) ergaben :
0,7373 „ CO^2 = 0,201081 Grm. C
0,3050 „ HO = 0,03388 „ H.

Diefs ist in Procenten :

	gefunden			berechnet	
	I.	II.	III.		
C	75,449	75,590	75,309	68 C = 5100 =	75,407
H	12,717	12,740	12,530	68 H = 850 =	12,592
				8 O = 800 =	12,001
				6750 =	100,000.

Diese empirische Formel würde sich vielleicht in die rationelle $C^{32}\,H^{31}\,O^3$, HO + $C^{32}\,H^{31}\,O^3$ + AeO, oder nach Frémy:

$$C^{64}\,H^{62}\,O^6 + \left\{\begin{matrix} HO \\ AeO \end{matrix}\right.$$ zerlegen lassen.

Als Bestätigung meiner Ansicht kann ich nur die Analysen desselben Aethers von Frémy, so wie des Palmitins von Stenhouse anführen, indem letztere besonders Resultate gegeben hat, die sich bei weitem besser mit der Formel :

$$C^{64}\ H^{62}\ O^{6} + \left\{\begin{matrix} HO \\ C^{4}\ H^{3}\ O \end{matrix}\right.$$

vereinigen lassen, als mit der von Stenhouse angenommenen.

gefunden	berechnet	
C 75,7	68 C = 75,836	36 C = 76,363
H 12,2	66 H = 12,267	34 H = 12,000
	8 O = 11,897	4 O = 11,637.

Eigene Versuche, das Palmitin aus dem rohen und dem abgepreſsten Palmöl darzustellen, mifslangen, indem es selbst durch achtmaliges Auskochen mit Alkohol nicht von einer rothen ölartigen Substanz befreit werden konnte, welche auch selbst in heifsem Alkohol schwer löslich ist. Auch durch allmäligen Zusatz von Alkohol zur ätherischen Lösung vermochte ich nicht, beide Substanzen von einander zu trennen. Die Entfärbung ging jedoch schon in der Kälte an der Luft leicht von Statten.

Beiläufig bestimmte ich noch das Atomgewicht jenes schön krystallisirenden Kalisalzes, indem ich dasselbe, nachdem es bei 100° C. getrocknet, wobei es zu einer durchscheinenden Masse zusammenflofs, einäscherte, dann über dem Spiritusgebläse das entstandene kohlensaure Kali zusammenschmolz und nach dem Abkühlen über Schwefelsäure rasch wog.

Es ergaben mir nun :

I. 1,0377 Grm. Substanz
0,126 Grm. KO + CO^2 = 0,0859383 Grm. KO.

II. 0,6570 Grm. Substanz
0,080 Grm. KO + CO^2 = 0,05464 Grm. KO.

Diefs ist in Procenten :

gefunden			berechnet nach $\overline{Palmi}^3 + \begin{matrix}KO\\HO\end{matrix} + 2Aq.$		
	I.	II.			
KO	8,291	8,316	1 KO	=	8,306
Säure u. Wass.	91,709	91,684	$2(C^{32}H^{31}O^3) + HO + 2Aq.$	=	91,694
	100,000	100,000			100,000

Nun galt es nur noch, Frémy's Versuch zu wiederholen. Die Palmitinsäure längere Zeit bei 250° C. bis 300° C. an der Luft geschmolzen ging völlig in die neue Säure über, wie dieſs der Schmelzpunkt, die Art der Krystallisation etc. hinreichend erwiesen.

Nun war das ganze Verhältnifs sehr einfach :

die Palmitinsäure	=	C^{32}	H^{31} O^3 + HO
die neue Säure	=	C^{31}	H^{30} O^3 + HO
		C	H.

Unter Wasser- und Kohlensäurebildung geht die Palmitinsäure durch Schmelzung an der Luft in *Palmitonsäure* über. Ich schlage den letzteren Namen vor, um dadurch die Abstammung von der Palmitinsäure, so wie den Verlust eines Atoms Kohlenstoffs als Kohlensäure auszudrücken.

Schliefslich möchte ich noch darauf hinweisen, welchen Vortheil es für die Palmlichtfabrikanten haben dürfte, wenn sie durch eine zweckmäfsigere Entfärbung, vielleicht mit Knochenkohle, einen um 6°—7° C. höheren Schmelzpunkt gewönnen.

Ich kann diesen Aufsatz nicht schliefsen, ohne meinen innigsten Dank gegen Herrn Dr. W. Heintz auszusprechen, in dessen Laboratorium ich diese Arbeit ausgeführt habe.

Beiträge zur Kenntnifs des Krapps;

von Dr. *J. Schiel* in Heidelberg.

Die Resultate, welche ich in dem Folgenden mittheile, sind gewonnen worden bei Gelegenheit einer Untersuchung, welche ich anstellte, um einige rein technische Fragen über das Verhalten des Krapps zu beantworten. Wenn ich sie trotz ihrer Mangelhaftigkeit der Oeffentlichkeit übergebe, so geschieht diefs theils darum, dafs ich für jetzt nicht im Stande bin, eine Untersuchung zu vollenden, welche einen nicht unbedeutenden Aufwand von materiellen Mitteln verlangt, theils aus dem Grunde, dafs wir uns in Beziehung auf die Zusammensetzung der Krappfarben in einer völligen Unwissenheit befinden. Ich wünsche, dafs die vorliegende Mittheilung dazu beiträgt, dafs ein Chemiker, der über bessere Mittel zu verfügen hat, eine Untersuchung aufnimmt, welche für die Wissenschaft und Technik von der gröfsten Wichtigkeit ist.

Man hat die Vermuthung ausgesprochen, dafs die verschiedenen, in der Krappwurzel enthaltenen Pigmente, Oxydationsstufen von einem und demselben Radical seyn dürften. Eine eigentliche Untersuchung hierüber liegt jedoch nicht vor; die einzige Analyse, die man von Krappfarben kennt, ist die des Alizarins von Robiquet, der dafür die Formel: C_{28} H_{24} O_{10} angiebt. Diese Analyse ist jedoch ganz werthlos geworden, seitdem man durch Runge's Untersuchungen weifs, dafs in dem Krapp mehrere flüchtige Pigmente enthalten sind. Auch die ganz schätzbare mikroscopische Untersuchung von Decaisne*)

*) Journal de Pharmacie. Août 1838 p. 424.

konnte kein anderes Resultat liefern, als dafs in der frischen Wurzel die rothen Pigmente nicht bemerkbar sind.

Die gröfste Schwierigkeit, welcher man bei der Untersuchung der Krapppigmente begegnet, besteht darin, die verschiedenen Pigmente scharf von einander zu trennen. Nach vielen Versuchen fand ich das folgende Verfahren am vortheilhaftesten; die Versuche wurden alle mit badischem Krapp angestellt, der bekanntlich mit dem Elsafser ganz einerlei ist, und welchen ich von der hiesigen Krappfabrik der Herren Fries bezog.

Die gemahlene Krappwurzel wird in einer hölzernen Kufe mit Wasser übergossen und ein oder zwei Tage ruhig stehen lassen, das Wasser abgegossen, der Krapp ausgepreſst und in einem kupfernen Kessel wiederholt mit concentrirter Alaunlösung ausgekocht. Das filtrirte Decoct setzt beim Erkalten eine rothbraune Substanz ab, die durch Filtration von der darüber stehenden Flüssigkeit geschieden wird. Wird die auf diese Weise erhaltene klare rothe Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich das darin gelöste Pigment gewöhnlich im Verlauf von 24 Stunden ab und die Flüssigkeit bleibt nur noch schwach gefärbt; man filtrirt und löst das Pigment in kochender Alaunlösung. Erhält man beim Erkalten wieder einen Absatz, so wird er durch Filtration abgeschieden und die Flüssigkeit wieder mit Schwefelsäure versetzt. Der dadurch erhaltene Niederschlag wird mit kochender verdünnter Salzsäure und hiernach mit kaltem Wasser ausgewaschen und in Alkohol gelöst, der Alkohol gröfstentheils abdestillirt und sodann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der sich hierbei absetzende Krapppurpur wird wiederholt in Aether gelöst, der Aether jedesmal bis ungefähr $^1/_3$ abdestillirt und sodann verdunsten lassen, wobei sich das Pigment allmälig abscheidet.

Der auf die beschriebene Weise erhaltene Krapppurpur stellt ein lebhaft fast kirschrothes Pulver dar, das in kaltem

Wasser kaum, ziemlich gut in kochendem, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. In Alkalien löst es sich mit tiefrother Farbe, Säuren fällen es daraus in rothen Flocken. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich, wobei es jedoch eine Veränderung zu erleiden scheint. Bläst man das zugeschmolzene Ende einer Glasröhre von etwa $2\frac{1}{2}''$ Länge und einigen Linien im Durchmesser zu einer Kugel auf, bringt in die Kugel eine kleine Quantität des Purpurs, füllt einen Platintiegel von mittlerer Gröfse zur Hälfte mit Oel, in welches man die Kugel und ein Thermometer senkt, indem man erstere durch einen Draht, der an dem Statif der Lampe befestigt und dessen Ende man in die Röhre einbiegt, festhält, so hat man einen Apparat, welcher erlaubt, mit Bequemlichkeit und Schärfe zu beobachten. Wird der kleine Apparat erhitzt, so beschlägt sich bei 225° C. der aus dem Oel hervorragende Theil der Röhre mit einem violetten Anflug, und wenn man nun weiter erhitzt, so füllt sich dieser Theil der Röhre allmälig mit kleinen Krystallen des Pigments. Dieses Verhalten des Krapppurpurs ist, wie man sieht, im Widerspruch mit der Angabe Runge's, wonach das sublimirte Krapppurpur nicht krystallinisch ist. Indem ich einen Platintiegel von 3 Centimeter Höhe zu $\frac{1}{4}$ mit Krapppurpur füllte, auf den Tiegel einen mit etwas Papier zugestopften kleinen Trichter setzte und im Sandbad auf der Lampe vorsichtig erhitzte, erhielt ich eine Menge der schönsten Krystalle von kirschrother Farbe, bis zu einer Länge von $2\frac{1}{2}$ Centimeter. Diese Krystalle geben jedoch mit Kali nicht mehr eine rothe, sondern eine violette Lösung; der in dem Tiegel zurückbleibende Theil giebt, wenn man nicht zu stark erhitzt hat, mit Kali dieselbe violette Farbe.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gaben 0,2483 Grm. Krapppurpur 0,5163 Grm. Kohlensäure und 0,079 Grm. Wasser.

0,299 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,621 Grm. Kohlensäure und 0,0925 Grm. Wasser.

In Procenten ausgedrückt, entspricht diefs :

	I.	II.
Kohlenstoff	56,71	56,64
Wasserstoff	3,53	3,43
Sauerstoff	39,76	39,93
	100,00	100,00.

Die Formel : C_{28} H_{10} O_{15} verlangt :

Kohlenstoff	56,71
Wasserstoff	3,35
Sauerstoff	39,94
	100,00.

Ich will hier die Bemerkung beifügen, dafs die Pigmente, die der Analyse unterworfen wurden, sämmtlich bei 115—120° getrocknet und unter dem Mikroscop betrachtet, sich frei von Verunreinigung zeigten.

Von grofser Wichtigkeit für die Fabrikation des Garacins ist das Verhalten der Krapppigmente gegen concentrirte Schwefelsäure. Löst man Krapppurpur oder Krapproth, oder auch ein Gemenge beider in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, so ist die Lösung prachtvoll kirschroth gefärbt; fügt man zu dieser Lösung $^1/_4$—$^1/_3$ ihres Volums Wasser, so scheidet sich aus der heifsen Flüssigkeit der Farbstoff unverändert aus. Erhitzt man die Lösung der Pigmente in concentrirter Schwefelsäure bis auf 110° C., so werden sogar bei dieser Temperatur die Pigmente nicht verändert; sie scheiden sich unverändert ab, wenn man die noch heifse Lösung vorsichtig in ein Gefäfs mit Wasser giefst. Wenn man bei der Darstellung des Garacins die Schwefelsäure mit $^1/_4$—$^1/_3$ ihres Volums Wasser verdünnt, so hat man nicht zu befürchten, dafs eine erhebliche Quantität der Pigmente gelöst wird; eine so verdünnte Säure färbt aber einen daraingetauchten Span sogleich schwarz. Die Anwendung einer zu concentrirten Säure führt nach diesem Verhalten den Uebelstand mit sich, dafs die Pigmentflocken, welche sich beim Verdünnen

der braune Absatz mit verdünnter kochender Salzsäure und hiernach mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit kochendem Alkohol behandelt, welcher mit Hinterlassung einer braunen Materie das Krapproth löst. Der Alkohol wird abdestillirt, das Pigment in Aether gelöst, ein Theil des Aethers abgezogen, die Lösung sodann der freiwilligen Verdunstung überlassen, und wenn sich das Pigment gröfstentheils abgeschieden hat, das Uebrige abgegossen. Die Behandlung mit Aether wird so lange wiederholt, bis man ein Pulver von reiner, lebhaft gelber Farbe erhalten hat.

Das Krapproth ist in Wasser schwer löslich, Alkohol und Aether nehmen es mit Leichtigkeit auf. Mit Kali giebt es die mehrfach erwähnte violette Lösung; Ammoniak löst es mit rother Farbe, ebenso die fixen kohlensauren Alkalien. Beim Erhitzen verhält es sich dem Krapppurpur ganz ähnlich. Bei 225° C. fängt es an sich zu verflüchtigen und setzt in einem überdeckten Platintiegel erhitzt, schöne orangegelbe Nadeln an. Ich habe versucht, das Krapproth sowohl, wie den Krapppurpur, nach der Methode von Preufser zu reduciren, es hat mir diefs jedoch auf keine Weise gelingen wollen.

Eine kleine Quantität Krapproth der Elementaranalyse unterworfen, gab folgende Resultate:

0,3403 Grm. gaben 0,8382 Grm. Kohlensäure und 0,1204 Grm. Wasser.

In Procenten:

Kohlenstoff	67,20
Wasserstoff	3,93
Sauerstoff	28,87
	100,00.

Der Formel: $C_{28} H_9 O_9$ entsprechen:

Kohlenstoff	67,43
Wasserstoff	3,61
Sauerstoff	28,96
	100,00.

Man hat diese und die vorhergehenden Formeln als nichts anderes, als den bequemen Ausdruck der analytischen Resultate anzusehen.

Sublimirtes Krapproth.

Das Verhalten des sublimirten Krapproths stimmt mit dem des nicht sublimirten überein. Die Krystalle sind nicht löslich in Wasser; Aether und Alkohol lösen sie mit Leichtigkeit. Es ist wahrscheinlich, dafs seine Zusammensetzung von der des nicht sublimirten Rothes nicht abweicht, obgleich die Analyse ein etwas davon abweichendes Resultat gab. Es gaben nämlich :

0,3212 Grm. Krystalle mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, 0,7975 Grm. Kohlensäure und 0,1305 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	67,71
Wasserstoff	4,51
Sauerstoff	27,78
	100,00.

Aus dem Vorhergehenden scheint hervorzugehen, dafs das Krapproth durch Aufnahme von 1 Aeq. Wasser und 5 Aeq. Sauerstoff in Krapppurpur übergehen kann, es ist nämlich :

$$C_{28}\ H_9\ O_9 + HO + 5\ O = C_{28}\ H_{10}\ O_{15}.$$

Wenn man die Formel : $C_{28}\ H_{16}\ O_{16}$ statt $O_7\ H_4\ O_4$ annimmt, so unterscheidet sich sublimirter Purpur von dem rothen Pigment nur durch 7 Aeq. Wasser, die er mehr enthält.

Ich will nun noch eines Versuchs erwähnen, der wohl verdiente weiter verfolgt zu werden, zu welchem ich aber mein letztes Material verwendet hatte. Um das Verhalten der Pigmente gegen Sauerstoff zu prüfen, blies ich in Ermangelung einer Quecksilberwanne an eine Glasröhre zwei Kugeln; die Röhre wurde vor der einen Kugel zu einer langen Spitze ausgezogen, zwischen den Kugeln knieförmig gebogen, das Pigment durch das unausgezogene Ende in die Kugel gebracht, etwa 3 Zoll von der Kugel auch dieses Ende ausgezogen und durch eine Kautschukröhre mit einem Apparat verbunden, aus welchem Sauerstoff entwickelt wurde; die lange offene Spitze des andern Endes der Röhre tauchte in eine Proberöhre, die zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt war.

Als ein glimmender Span in der Proberöhre mit Flamme brannte, wurde der ausgezogene Theil an dem Gasentwickelungsapparat mit dem Löthrohr zugeschmolzen und der kleine Apparat, dessen offene Spitze in Quecksilber tauchte, ruhig stehen lassen. Krapppurpur absorbirte während 24 Stunden nicht einen halben Cubikcentimeter des Gases und blieb unverändert.

Als ich den mit Krapproth versehenen Apparat mit dem Löthrohr zuschmelzen wollte, entstand durch die ganze Länge desselben eine Explosion; das Quecksilber und die Substanz in der Kugel wurden mit Heftigkeit umhergeschleudert, an vielen Stellen der Röhre waren dunkle, runde Flecken und was ich von Substanz noch sammeln konnte, war braun gefärbt und gab mit Kali nicht mehr eine violette, sondern eine rothe Lösung, ähnlich der des Krapppurpurs.

Ueber das Lactucon;

von *G. A. Lenoir.*

Das Lactucarium, der eingetrocknete Milchsaft von Lactuca virosa, ist schon öfters der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, die indessen über seine Bestandtheile bis jetzt noch keinen befriedigenden Aufschlufs gegeben haben. Im Besitz eines ausgezeichneten unverfälschten Lactucariums, habe ich im Laboratorium zu Göttingen diese Versuche wiederholt, und wenn sie auch über den eigentlich wirksamen Bestandtheil desselben, der vielleicht eine organische Basis ist, keinen Aufschlufs gegeben haben, so glaube ich doch durch dieselben zeigen zu können, dafs das, was Walz*) und Aubergier**) dafür gehalten haben, eine solche nicht ist, sondern ein eigenthümlicher, indifferenter Körper, den man bisher noch nicht im reinen Zustand gekannt hat, und dessen Eigenschaften und Zusammensetzung ich in dem Folgenden beschreiben werde.

Das von mir angewandte Lactucarium war aus der Moselgegend, wo es einfach auf die Weise gewonnen wird, dafs man in die dort wild wachsende Lactuca virosa mit einem dünnen silbernen Messer Einschnitte macht und den Milchsaft in Tassen aufsammelt, auf denen er eingetrocknet wird.

Die Masse wird dann in ½ Zoll grofse Würfel zerschnitten und so in den Handel gegeben. Dieses Lactucarium kommt namentlich in den Drogueriegeschäften zu Frankfurt a. M. und in den Rheinstädten vor.

*) Pharmac. Centralblatt 1840. S. 59.

**) Comptes rendus. 1842. p. 923.

An der Oberfläche ist es mehr oder weniger gelblichbraun, je nach seinem Alter, auf frischem Bruch ist es weifs und besitzt einen ausgezeichneten, opiumähnlichen Geruch.

Ich übergehe die Versuche, die ich in Bezug auf die übrigen Bestandtheile des Lactucariums angestellt habe, da sie noch nicht so weit gediehen sind, um von letztern eine genaue Kenntnifs zu geben und beschränke mich hier auf die Beschreibung eines einzigen, der, wie es scheint, ein dem Lactucarium eigenthümlicher Bestandtheil ist.

Ich werde ihn Lactucon nennen, um den Namen Lactucin für die organische Basis zu behalten, die wahrscheinlich im Lactucarium enthalten ist.

Das Lactucon erhält man auf folgende Weise: Zerschnittenes Lactucarium wird wiederholt mit siedendem Alkohol ausgezogen und die Lösungen siedend heifs filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich der gröfste Theil des Lactucons in warzenförmigen Aggregationen ab. Es ist noch verunreinigt durch eine färbende und bitterschmeckende Substanz. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandlen mit guter Thierkohle ist es leicht rein zu erhalten.

Das Lactucon krystallisirt in feinen, farblosen, stern- und warzenförmig vereinigten Prismen. Ist es nicht vollkommen rein, so setzt es sich, wenn es auch ganz farblos ist, in amorphen, warzenförmigen Massen ab.

Am besten krystallisirt es aus Petroleum. Es ist vollkommen geschmack- und geruchlos und scheint auf den Organismus ohne alle Wirkung zu seyn, denn nach dem Einnehmen ziemlich bedeutender Mengen spürte ich nicht die geringste Wirkung.

In Wasser ist es so gut wie unlöslich, dagegen ist es ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Es ist ohne Zersetzung schmelzbar, sein Schmelzpunkt liegt zwischen 150 und 200°. Es war mir nicht möglich, ihn genau

zu bestimmen, da es dabei amorph wird. Nach dem Erstarren bildet es eine durchsichtige, amorphe Masse. Für sich ist es nicht flüchtig; zum Theil kriecht es unzersetzt an den Wänden des Gefäfses hinauf, zum Theil zersetzt es sich und liefert dabei eine auffallend bedeutende Menge von Essigsäure. In einem Strom von Kohlensäuregas dagegen läfst es sich grofsentheils unzersetzt verflüchtigen; man bemerkt dabei einen ähnlichen Geruch, wie wenn Cautschuck bis zum Schmelzen erhitzt wird.

Das Lactucon ist ein sehr indifferenter Körper. Es ist mir nicht gelungen, dasselbe mit irgend einem andern Körper zu verbinden.

Concentrirtes kaustisches Kali, sowohl in Wasser als in Alkohol gelöst, ist ohne Wirkung darauf. Ebenso Chlorgas. Seine Lösung in Alkohol wird nicht gefällt durch in Alkohol gelöste Metallsalze.

Das Lactucon mit Natronkalk erhitzt, giebt keine Spur von Ammoniak, es enthält also keinen Stickstoff.

Die Elementaranalysen desselben geschahen mit Kupferoxyd, zuletzt mit Anwendung von Sauerstoffgas.

I. 0,280 Grm. Lactucon gaben 0,8325 Grm. $\dot{C}$ und 0,2755 Grm. $\dot{H}$.

II. 0,1925 Grm. Lactucon gaben 0,568 Grm. $\dot{C}$ und 0,1967 Grm. $\dot{H}$.

III. 0,2715 Grm. Lactucon gaben 0,808 Grm. $\dot{C}$ und 0,2715 Grm. $\dot{H}$.

	I.	II.	III.
C	81,18	80,56	81,25
H	10,91	11,33	11,09
O	7,91	8,11	7,66.

Dieses entspricht am nächsten und wahrscheinlichsten der Formel : $C^{40}\ H^{32}\ O^{2}$, wonach es in 100 Theilen enthalten müfste :

C	81,12
H	10,78
O	8,10.

Es würde sich demnach nur durch 1 Aequivalent Wasserstoff, welches es weniger enthält, vom *Betulin* unterscheiden, dem es sich übrigens, so wie den Harzen überhaupt, auch hinsichtlich seiner Eigenschaften so sehr nähert, dafs ich es Anfangs für Betulin zu halten geneigt war. Indessen unterscheidet es sich doch, wie ich mich durch vergleichende Versuche überzeugt habe, in mehreren Punkten wesentlich von diesem.

Namentlich ist das Betulin flüchtiger, es riecht dabei anders und erstarrt nach dem Schmelzen stets wieder sehr krystallinisch, während das Lactucon, auch nach dem vorsichtigsten Schmelzen stets amorph bleibt.

Ueber Picolin;

eine neue Basis aus dem Steinkohlen-Theeröl,

von *Thomas Anderson*, Dr. med.

(Transactions of the royal society of Edinburgh. Vol. XVI.)

Die genaue Untersuchung der Producte der trocknen Destillation hat die organische Chemie mit einer Reihe von interessanten und wichtigen Resultaten bereichert. Diese Resultate hatten keinen geringen Einfluſs auf die neuen Fortschritte dieser Wissenschaft, indem sie theils zur Erweiterung von einigen der wichtigsten Lehrsätze der organischen Chemie, theils zur besseren Kenntniſs der Constitution einiger Körper beitrugen

und die Auffindung des Zusammenhangs erleichterten, welchen die ursprünglichen Substanzen entweder gar nicht, oder nur in einer unvollkommnen und zweifelhaften Weise zeigen. Wenn man nun noch bedenkt, dafs unter diesen Producten Substanzen sich befinden, die man theilweise in organischen Körpern antrifft, welche oder die gröfste Analogie mit den Producten der Lebenskraft zeigen, so wird man hinreichend dazu aufgefordert, die Untersuchung von Substanzen fortzusetzen, welche schon so interessante Resultate gegeben haben.

Wenn man die Substanzen ausnimmt, welche man so häufig antrifft, dafs sie als die gewöhnlichen Producte der trocknen Destillation zu betrachten sind, wie Kohlensäure, leichtes Kohlenwasserstoffgas, ölbildendes Gas, Essigsäure etc., so kann man die Regel aufstellen, dafs jede bestimmte Verbindung, welche bei einem solchen Prozefs erscheint, aus der Zerstörung einer begrenzten Anzahl von Substanzen entsteht, die unter einander und mit dem Product einen mehr oder weniger innigen Zusammenhang in der Constitution oder chemischen Beziehung zeigen. In allen Fällen, in denen man Substanzen von bestimmter und einfacher Zusammensetzung im Zustande der Reinheit, bei gleichförmiger Temperatur der trocknen Destillation aussetzen konnte, waren die Resultate aufserordentlich einfach; aber je complexer das Atom wird, um so mehr findet diefs auch mit dem Zersetzungsproduct statt, und die Erklärung des Vorgangs wird verhältnifsmäfsig schwerer und unsicherer. Die Schwierigkeiten wachsen noch weit mehr, wenn die Substanz, wie die Steinkohle, nicht ein complexes Atom, sondern eine Mischung verschiedener enthält und der Prozefs von einer langen Reihe verschiedenartiger Einflüsse abhängig ist. Die Destillation der Steinkohlen ist in der That von der Bildung von ungefähr 20 verschiedenen Substanzen begleitet, deren Constitution und Eigenschaften mit ungleicher Genauigkeit erforscht wurden und unter denen sich Repräsentanten beinahe aller

Klassen der chemischen Verbindungen finden. Sechs von ihnen wurden von Runge*) entdeckt, der vor etwa 14 Jahren eine interessante Abhandlung darüber veröffentlichte und darin ihre hauptsächlichen Eigenschaften angab. Von diesen Körpern besitzen drei saure und drei basische Eigenschaften und er gab den letzteren die Namen : Kyanol, Leucol und Pyrrol, von den verschiedenen Farben, welche ihre Salze mit gewissen Reagentien entwickeln. Die beiden ersteren dieser Basen wurden später von Dr. A. W. Hofmann**) genau untersucht und analysirt, wobei er das interessante Resultat fand, dafs beide identisch mit andern Substanzen sind, welche auf verschiedene Weise, durch Zersetzung von mehreren wohl bekannten Substanzen entstehen. Kyanol besitzt die Constitution und Eigenschaften des Anilins von Fritsche und des Benzidams von Zinin, während Leucol mit dem von Gerhardt unter dem Namen Chinolin beschriebenen Körper identisch ist, was durch Destillation von Chinin, Cinchonin und Strychnin mit kaustischem Kali erhalten wird.

Dr. Hofmann gelang es indessen in keiner Weise, die Gegenwart von Pyrrol in dem von ihm untersuchten Oele nachzuweisen. Er läfst die Existenz einer solchen Verbindung zweifelhaft***).

---

*) Poggend. Annal. Bd. 31 und 32.

**) Diese Annal. Bd. XLVII. S. 37.

***) Der einzige Satz, in welchem das Wort Pyrrol, in Hrn. Dr. Hofmann's Abhandlung vorkommt, ist folgender S. 40 : »Das braune« (durch Kali aus der rohen salzsauren Lösung geschiedene) »Oel ist ein Gemenge von Kyanol und Leukol — es enthält endlich Spuren eines flüchtigen, dem Oele den widerlichen Geruch ertheilenden Körpers (vielleicht Runge's Pyrrol?), dessen ich aber bis jetzt nicht habhaft werden konnte.« Hieraus kann wohl schwerlich entnommen werden, dafs Dr. Hofmann die Existenz des Pyrrols, dessen Darstellung Hrn. Anderson nicht gelang, bezweifelt hat. Das Fragezeichen will sagen, dafs die widerlich riechende Substanz möglicherweise das Runge'sche Pyrrol seyn könne. D. Red.

Da ich Gelegenheit hatte, ein Gemenge der in dem Steinkohlen-Theeröl befindlichen Basen zu prüfen, die auf ähnliche Weise, wie die von Runge, dargestellt waren und wegen einer Aenderung des Prozesses nur die leichter flüchtigen Basen enthielten, so wurde ich zu dem Versuche geführt, ob Pyrrol darin sey oder nicht, wobei ich sogleich die Gewifsheit seiner Anwesenheit durch die charakteristische rothe Farbe erhielt, welche ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan annahm. Der Versuch, dieses Pyrrol zu trennen, zeigte dafs es nur in äufserst geringer Menge vorhanden war, führte aber zu der Entdeckung einer neuen, von den Runge'schen verschiedenen Base, für welche ich den Namen Picolin vorschlage und deren Beschreibung in dem Folgenden enthalten ist.

Darstellung des Picolins.

Bei der Darstellung der Oele aus dem Steinkohlentheer wird das zuerst übergehende mit Schwefelsäure gemischt, um sowohl das Naphtalin, als eine Menge von Substanzen zu trennen, die nur in äufserst geringer Menge vorhanden sind, aber dem rohen Oel die Eigenschaft ertheilen, beim Aussetzen an die Luft dunkel zu werden; unter diesen Substanzen befinden sich daher alle in dem Oel enthaltenen Basen. Die Schwefelsäure wurde mit rohem Ammoniak neutralisirt, was durch einmalige Destillation der wässerigen Flüssigkeit aus einer Gasfabrik erhalten wurde. Bei der Neutralisation mit Ammoniak schied sich kein Oel in sichtbarer Menge aus, aber bei der Destillation gingen die Basen, welche in der Flüssigkeit gelöst waren, mit den ersten Portionen Wasser über und sonderten sich in einer Schichte in der Vorlage ab. Dieses Oel besafs, als ich es erhielt, eine sehr dunkelbraune Farbe, war etwas dickflüssig und von scharfem, unangenehmem Geruch. Es war schwerer wie Wasser, indem eine Schichte davon, das etwas Oel aufgelöst enthielt, darüber schwamm. Die Untersuchung zeigte, dafs es

aufser Picolin aus einer Mischung von Pyrrol, Anilin, einer ölartigen Basis, welche die Haupteigenschaften des Leukols besafs und einem dicken, schweren Oel, das keine basischen Eigenschaften besafs, bestand.

Zur Trennung des Picolins wurde das Oel mit dem darauf schwimmenden Wasser in eine Retorte gebracht und vorsichtig destillirt. Zuerst ging Wasser mit wenig Oel über, worauf ein Oel folgte, das sich vollständig in dem vorher übergegangenen Wasser löste. Bei fortschreitender Destillation erschien ein Oel, das sich in einer Schichte auf der Oberfläche des Wassers ansammelte. Nachdem etwa $^3/_4$ des Oels übergegangen war, wurde der Prozefs unterbrochen, wodurch das nicht basische Oel, das erst bei hoher Temperatur übergeht, in der Retorte zurückblieb. Die Flüssigkeit in der Vorlage wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaction übersättigt. Der eigenthümliche Geruch der Flüssigkeit wurde dadurch gänzlich geändert, aber nicht zerstört und bei der Destillation nahm das übergehende Wasser alles Pyrrol mit über während die übrigen Basen mit Schwefelsäure verbunden zurückblieben.

Zu dem Rückstand in der Retorte wurde bis zur alkalischen Reaction Kali zugefügt und hierauf destillirt; das übergehende Wasser nimmt die Basen mit und behält sie theils aufgelöst, theils sondern sie sich oben ab, wie bei der früheren Destillation. Einige Stücke von geschmolzenem Kalihydrat wurden zu dem Destillat gebracht und dasselbe dann der Ruhe überlassen. Bei dem Auflösen des Kalis schied sich alles Oel, das in Kalilösung vollkommen unlöslich ist, auf der Oberfläche ab und sammelte sich zu einer blafsgelben Schichte, welche noch eine beträchtliche Menge von Wasser enthielt. Sie wurde durch eine Pipette abgenommen und so lange mit Kalihydrat zusammengebracht, als dasselbe noch feucht wurde. Das trockene Oel wurde in einer Retorte destillirt, wobei ein farbloses Oel

überging, was von Zeit zu Zeit dadurch geprüft wurde, dafs man einen Tropfen in eine Lösung von Chlorkalk fallen liefs. Sobald die Reaction des Anilins erschien, wurde die Vorlage gewechselt. Das zuerst Uebergehende war Picolin, in beinahe reinem Zustande. Das folgende bestand aus einer Mischung von Picolin und Anilin. Die erste Portion wurde abermals mit Kalihydrat zusammengebracht und destillirt, das bei 133° C. übergehende wurde besonders aufgefangen und stellt das eine Picolin dar.

Zusammensetzung des Picolins.

Die Analogie, welche das Picolin mit Anilin und den andern ölartigen Basen zeigt, erlaubte die Annahme, dafs es gleich diesen keinen Sauerstoff enthält. Ich vernachlässigte daher bei der Analyse desselben die Bestimmung des Stickstoffs *).

I. 5,630 Gran Picolin gaben 15,954 Gran Kohlensäure und 3,944 Gran Wasser.

II. 5,347 Gran Picolin gaben 15,100 Gran Kohlensäure und 3,670 Gran Wasser.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel: C_{12} H, N, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

*) Herr Anderson hat später zur Sicherheit noch eine Stickstoffbestimmung nach der qualitativen Methode vorgenommen und in vier Röhren zusammen auf 67,5 CC Stickstoff 771,5 CC Kohlensäure erhalten, oder ein Verhältnifs von 1 : 11½, woraus sich demnach das Verhältnifs von 1 : 12 ergiebt. Hierdurch wird die Abwesenheit des Sauerstoffs bestätigt.

	Aeq.	berechnet		gefunden	
				I.	II.
Kohlenstoff	12	900	77,29	77,16	77,18
Wasserstoff	7	87,5	7,43	7,77	7,62
Stickstoff	1	177,0	15,28	15,07	15,20
		1164,5	100,00	100,00	100,00.

Diese Formel ist genau diesselbe, wie die des Anilins. Um zu sehen, ob das Atomgewicht eben so identisch ist, stellte ich das Platinsalz von Picolin dar, und bestimmte dessen Platingehalt. Ich erhielt das Salz durch Zufügen von Platinchlorid zu einer Lösung von Picolin in überschüssiger Salzsäure; es entstand sogleich kein Niederschlag, aufser bei sehr concentrirten Lösungen, aber nach 24 Stunden hatten sich feine, orangefarbige Nadeln abgesetzt.

Bei 100° C. getrocknet gab die Analyse :

I. Von 9,670 Gran Substanz 3,147 Gran Platin.
II. „ 10,814 „ „ 3,517 „ „

oder :

	I.	II.
	32,54 pC. Platin	32,52 pC. Platin, daraus
das Atomgewicht:	1211,1	1213,7.

Diefs stimmt hinlänglich mit dem theoretischen Atomgewicht 1164,5 überein, wonach es mit dem Anilin gleiches Aequivalent hat. Aber die Eigenschaften des Picolins sind von denen des Anilins verschieden, welches, mag es aus Steinkohlen-Theeröl, Indigo oder Nitrobenzid dargestellt seyn, vollkommne Identität zeigt.

Eigenschaften des Picolins.

Picolin ist vollkommen farblos, durchsichtig, leicht beweglich und dünnflüssig. Es besitzt einen starken, durchdringenden, etwas aromatischen Geruch, welcher bei grofser Verdünnung

durch einen eigenthümlichen, ranzigen Geruch ersetzt wird, der hartnäckig den Händen und Kleidern anhängt. Sein Geschmack ist scharf und brennend, aber bei grofser Verdünnung ist er stark bitter, sowie der der Lösungen seiner Salze. Einer Temperatur von — 17,8° C. ausgesetzt, ändert es sich nicht. Picolin ist aufserordentlich flüchtig und verdampft an der Luft rasch. Es siedet bei 133° C. und das Thermometer bleibt während der ganzen Dauer des Siedens vollkommen stationär; es ist daher weit flüchtiger als Anilin, das nach Hofmann bei 182° C. siedet. Man kann es lange Zeit in einer Flasche aufheben, die nur wenig davon enthält und öfters geöffnet wird, ohne dafs es sichtlich gefärbt wird, während Anilin schnell sich bräunt und nicht leicht farblos erhalten werden kann, aufser durch Destillation im Wasserstoffstrom. Das specifische Gewicht desselben ist 0,955 bei 10° C., während das des Anilins nach Hofmann 1,020 bei 16° C. ist.

Picolin mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und bildet eine farblose Lösung; durch Zufügen von Kali oder Alkalisalzen wird es daraus sogleich abgeschieden, da es in den Lösungen dieser Substanzen unlöslich ist. Eben so leicht löst es sich in Alkohol, Aether, Holzgeist, den fetten und flüchtigen Oelen. Es ist eine stark alkalische Base: ein in Salzsäure getauchter Glasstab, der über dasselbe gehalten wird, umgiebt sich sogleich mit einem reichlichen weifsen Nebel. Es bläut geröthetes Lackmuspapier, coagulirt nicht Eiweifs, was Anilin thut.

Ebenso verschieden von denen des Anilins sind seine übrigen Reactionen. Mit Chlorkalklösung zusammengebracht, bringt es die für Anilin so charakteristische violette Farbe nicht hervor, sondern die Lösung bleibt farblos, aufser wenn es nicht frei von Pyrrol ist, in welchem Falle sie eine hellbraune, aber nicht violette Farbe annimmt. Auch ist das Picolin nicht fähig, Fichtenholz oder Hollundermark gelb zu färben, was das Anilin so leicht thut. Mit Chromsäure behandelt, selbst mit sehr con-

centrirter und siedender, ändert sich die Farbe der Lösung nicht, sondern es setzt sich nur in geringer Menge ein gelbes Pulver ab, während Anilin damit einen reichlichen Niederschlag giebt, welcher je nach der Concentration der Flüssigkeit grün, blau oder schwarz ist.

Picolin schlägt aus einer Lösung von Kupferchlorid einen Theil des Kupferoxyds nieder, und es bleibt eine blafsblaue Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen eine Gruppe prismatischer Krystalle absetzt, wahrscheinlich ein Doppelsalz. Die Lösung schwärzt sich durchaus nicht wie bei Anilin. Bei einem Ueberschufs an Salzsäure erhält man durch Abdampfen ein anderes Salz in grofsen Krystallen, die offenbar dem rhombischen System angehören. Picolin bildet ebenfalls mit den Chloriden von Quecksilber, Platin, Gold, Zinn und Antimon Doppelsalze. Mit Goldchlorid bildet es eine sehr charakteristische Verbindung, in der Form von feinen citronengelben Nadeln, welche in beträchtlicher Menge in kochendem Wasser sich lösen und beim Abkühlen sich wieder ausscheiden. Anilin giebt unter denselben Umständen einen rothbraunen Niederschlag, der dem Ferrocyankupfer gleicht. Mit Gallustinctur giebt Picolin einen käsigen, reichlichen Niederschlag von blafsgelber Farbe, welcher in heifsem Wasser sich löst und beim Abkühlen wieder abscheidet. Mit den Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd, Chlorbarium, Chlorstrontium und schwefelsaurer Magnesia giebt es keinen Niederschlag.

Durch die eben erwähnten Eigenschaften unterscheidet sich das Picolin bedeutend von dem Anilin; dagegen erinnerten sie mich stark an die einer Basis aus dem Dippel'schen Oel, von Unverdorben *) Odorin genannt. Nach diesem Chemiker enthält das Dippel'sche Oel vier verschiedene Basen, denen er

*) Poggend. Annal. Bd. XI.

die Namen: Odorin, Animin, Olanin und Ammolin gab. Die beiden ersten machen $^{19}/_{20}$ des ganzen Oels aus und das Odorin, das dem Picolin durch seine Löslichkeit in Wasser gleicht, wird aus dem animalischen Oel durch einfache Destillation erhalten, indem man das Destillat so lange sammelt, als es sich in Wasser löst. Diese Resultate wurden indessen von einigen Chemikern in Zweifel gezogen; Reichenbach namentlich versichert, dafs es ihm nicht gelang, irgend eine basische Verbindung zu erhalten und er betrachtet die von Unverdorben erhaltenen Körper als Mischungen von empyreumatischem Oel mit Ammoniak. Da indessen die Eigenschaften, welche Unverdorben dem Odorin zuschreibt, in einiger Beziehung denen des Picolins gleichen, so hielt ich es für nothwendig, die Existenz dieser Substanz zu untersuchen und ob sie identisch ist mit Picolin oder nicht. Ich rectificirte daher das rohe Thieröl und destillirte darauf das erhaltene Product. Aber schon die ersten Tropfen lösten sich nicht in dem Wasser auf, wie Unverdorben angiebt, sondern schwammen ungeändert auf der Oberfläche desselben. Da ich so nicht zum Ziele gelangen konnte, so mischte ich das rohe Thieröl mit verdünnter Schwefelsäure; die saure Flüssigkeit nahm sogleich eine tief rothbraune Farbe an und schied, nach der Trennung von dem Oel mit Kali übersättigt, eine halb feste, zähe Masse ab. Diese wurde mit Wasser destillirt und lieferte eine Mischung von verschiedenen öligen Basen, während ein stark gefärbter harzartiger Rückstand, wahrscheinlich Unverdorben's Fuscin, in der Retorte blieb.

Die Mischung der Basen, welche ich so erhielt, bildete nur einen kleinen Theil des angewandten Oels. Sie wurden durch verschiedene Destillationen gereinigt und auf ähnliche Weise behandelt, wie bei der Darstellung des Picolins. Ich erhielt so ein farbloses Oel, das an der Luft braun wurde und einen ähnlichen, obgleich nicht denselben Geruch wie Picolin hatte. Mit

Goldchlorid gab es einen schmutzig gelben Niederschlag, der in kochendem Wasser gelöst, beim Abkühlen sich pulverförmig daraus absetzte und mit Platinchlorid rothe warzenförmige Krystalle bildete. Durch Zufall ging die kleine Menge, die ich zur Analyse bestimmt hatte, verloren, so dafs ihre Identität nicht hinreichend gesichert ist. Die von Unverdorben angegebenen Eigenschaften des Odorins stimmen weder mit denen des Picolins, noch mit denen der von mir erhaltenen Base vollkommen überein. Odorin siedet bei 100° C. und bildet mit den Säuren ölartige Verbindungen, während die des Picolins gröfstentheils krystallisirbar sind. Ich beschäftige mich gegenwärtig mit der Untersuchung dieser Substanzen.

Es ergiebt sich aus den von Hofmann angeführten Beobachtungen, dafs Picolin mit dem Chinolin und Anilin in der von ihm untersuchten Substanz enthalten war. Er erwähnt ausdrücklich, dafs das durch blofse Destillation gewonnene Anilin einen höchst penetranten, widerlichen Geruch hatte, während das Anilin, aus mehrmals umkrystallisirtem oxalsaurem Salze dargestellt, diesen Geruch nicht mehr zeigte. Er bemerkt zugleich, dafs die Menge dieser Substanz aufserordentlich gering seyn mufs, da sie auf das Resultat der Analyse keinen Einflufs hat, was sich nun aus der Gleichheit der Zusammensetzung leicht erklärt. Hofmann erhielt das Picolin nicht für sich, weil er nur die weniger flüchtigen Theile des Steinkohlen-Theeröls nahm, welche nothwendig dasselbe nur in geringer Menge enthalten.

Verbindungen des Picolins.

Picolin bildet eine Reihe von Verbindungen, welche meistens denen des Anilins vollkommen analog sind, aber in geringerem Grade die Regelmäfsigkeit und Leichtigkeit der Krystallisation zeigen, welche die Salze der letzteren Basis auszeichnet. Doch bildet es mit der gröfseren Zahl der Säuren krystallisirbare

Salze. Sie sind alle sehr leicht in Wasser löslich und einige von ihnen zerfliefsen an der Luft; ebenso lösen sie sich gröfstentheils leicht in Alkohol, selbst in kaltem.

Sie werden am leichtesten durch Abdampfen ihrer wässerigen Lösungen bei 100° C. erhalten und nicht durch Zusatz von Säuren zur ätherischen Lösung der Basis, da in dem letzteren Falle die Gegenwart der geringsten Menge von Wasser hinreicht, sie in Form einer halbflüssigen Masse zu fällen. Picolin bildet eine Anzahl saurer Salze, in welcher Hinsicht es sich von Anilin unterscheidet. Seine Salze werden an der Luft nicht so leicht zersetzt, als die correspondirenden Anilinverbindungen, doch werden sie manchmal braun, ohne indessen die rosenrothe Farbe der letzteren anzunehmen.

Schwefelsaures Picolin.

Ich erhielt dieses Salz durch Uebersättigen von Schwefelsäure mit Picolin. Die erhaltene Lösung war vollkommen farblos und entwickelte beim Abdampfen im Wasserbade eine reichliche Menge von Picolin, bildete eine dicke ölige Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer zähen Masse von durchsichtigen und farblosen Krystallen gestand, von scheinbar tafelförmiger Gestalt. Beim Aussetzen an die Luft zerfliefsen sie rasch zu einem farblosen Oel, welches nach einiger Zeit eine schwach braune Färbung annimmt. Es ist unlöslich in Aether, aber leicht löslich in Alkohol, setzt sich indessen beim Abkühlen einer heifsen alkoholischen Lösung nicht in Krystallen ab. Bei 100° getrocknet gaben 3,4364 Gran Substanz 5,230 Gran schwefelsauren Baryt = 41,20 pC. Schwefelsäure.

Diefs führt zu der Formel:

$$C_{12}\ H_7\ N + 2\ (SO_3,\ HO)$$

welche 41,84 pC. Schwefelsäure verlangt.

Oxalsaures Picolin.

Dieses Salz wird durch Vermischen von Oxalsäure mit Picolin im Ueberschufs und Verdunsten der Lösung über Kalk erhalten. Es setzt sich in der Form von kurzen Prismen strahlenförmig ab, bei fernerem Verdampfen erstarrt die ganze Masse. Die Krystalle entwickeln an der Luft den Geruch nach Picolin und sind äufserst leicht in Wasser und Alkohol löslich. Auf 100° erhitzt schmelzen sie unter reichlicher Entwicklung von Picolindämpfen; beim Abkühlen wird die Flüssigkeit dick und setzt allmälig feine, nadelförmige Krystalle ab, die wahrscheinlich ein saures Salz sind. Ich erhielt kein oxalsaures Salz in für die Analyse hinreichend reinem Zustande.

Salpetersaures Picolin

erhält man in der Form einer krystallinischen, weifsen Masse, wenn eine Mischung von Picolin und verdünnter Salpetersäure in mäfsiger Wärme zur Trockne verdampft wird. Bei höherer Temperatur sublimiren federförmige Krystalle.

Salzsaures Picolin

läfst sich durch Vermischen von Picolin und Salzsäure und Abdampfen im Wasserbade darstellen. Beim Abkühlen wird die dickflüssige Masse zu prismatischen Krystallen, welche stark erhitzt sublimiren und sich an den Wänden des Gefafses in durchsichtigen Krystallen ansetzen, die an der Luft aber zerfliefsen.

Picolin-Platinchlorid.

Dieses Salz erhält man leicht beim Zufügen von Picolin zu einer Lösung von Platinchlorid, welche einen Ueberschufs von Salzsäure enthält; es setzt sich bei concentrirten Lösungen sogleich ab, bei ziemlich verdünnten erscheint es erst nach einiger Zeit. Die Krystalle enthalten leicht einen

Ueberschufs von Picolin, weshalb es rathsam ist, sie in verdünnter Platinchloridlösung bei Gegenwart von Salzsäure nochmals aufzulösen. Sie setzen sich hieraus als feine orangefarbige Nadeln ab, die sich selbst bei geringen Mengen von ½ Zoll Länge erhalten lassen. Es ist viel leichter in Wasser und in Alkohol als das Anilinsalz löslich und in der That als die Platinsalze der übrigen organischen Basen. Es bedarf nur etwa vier Theile siedenden Wassers zur Lösung. Nach dem Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen bei 100° C. gaben von den Krystallen:

10,032 Gran 8,862 Gran Kohlensäure und 2,760 Gran Wasser.

Die Platinbestimmungen sind früher erwähnt.

Diefs führt zu der Formel: C_{12} H_7 N, HCl, Pt Cl_2, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	12	900,0	24,07	24,09
Wasserstoff	8	100,0	2,67	3,05
Stickstoff	1	177,0	4,73	»
Chlor	3	1330,4	35,59	»
Platin	1	1232,0	32,94	32,53
		3739,4	100,00	100,00.

Picolin-Quecksilberchorid.

Setzt man Picolin zu einer concentrirten Lösung von Quecksilberchlorid, so fällt augenblicklich ein weifser, flockiger Niederschlag. Ist aber die Lösung verdünnt, so erscheinen erst später strahlenförmige, seidenglänzende Nadeln. Es ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Es löst sich ziemlich reichlich in siedendem Alkohol und setzt sich beim Abkühlen daraus manchmal in prismatischen, zuweilen in federförmigen Krystallen ab. Es löst sich leicht in verdünnter

Salzsäure unter Bildung einer eigenthümlichen Verbindung, welche ich nicht näher untersucht habe. Mit Wasser gekocht, zersetzt es sich; Picolin tritt aus und es setzt sich ein weifses Pulver ab.

Bei der Analyse dieser Substanz brachte ich zwischen der Verbrennungsröhre und dem Chlorcalciumrohr eine kleine Röhre an, in der Quecksilber und Wasser sich condensirten und nach beendeter Verbrennung wurde ein auf 100° erwärmter Strom von trockner Luft durchgeleitet. Das Salz war nur an der Luft getrocknet, da es beim Erwärmen Picolin verliert; bei der Analyse roch es nach Picolin, wodurch der erhaltene Ueberschufs an Kohlenstoff sich erklärt.

10,962 Gran Substanz gaben 8,245 Gran Kohlensäure und 2,168 Gran Wasser.

Diefs führt zu der Formel : C_{12} H_7 N, 2 Hg Cl.

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	12	900	19,63	20,51
Wasserstoff	7	87,5	1,90	2,19
Stickstoff	1	177,0	3,86	„
Chlor	2	887,0	19,35	„
Quecksilber	2	2531,6	55,26	„
		4583,1	100,00.	

Dieses Salz unterscheidet sich durch seine Formel von dem entsprechenden Anilinsalz, dessen Formel :

$$2\ (C_{12}\ H_7\ N) + 3\ Hg\ Cl;$$

doch ist es der Chinolinverbindung C_{18} H_8 N + 2Hg Cl analog.

Zersetzungsproducte des Picolins.

Die geringe Menge des Picolins, die mir zu Gebot stand, hat mich bis jetzt gehindert, seine Zersetzungsproducte zu untersuchen, welche viele interessante Punkte darbieten. Die Resultate indessen, welche ich erhielt, zeigen einen deutlichen Unterschied

zwischen den Producten, welche es liefert und denen des Anilins an. Wenn man es mit Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht behandelt, so löst sich das Picolin augenblicklich auf, ohne indessen der Flüssigkeit die schöne indigoblaue Farbe mitzutheilen, welche das Anilin unter ähnlichen Umständen erzeugt. Bei Anwendung von Wärme entwickeln sich aufserordentlich wenig rothe Dämpfe, was stark von der stürmischen Einwirkung auf Anilin abweicht. Nach langer Behandlung mit Salpetersäure wurde die Flüssigkeit stark eingedampft und setzte dann grofse Krystalle in der Form von rhombischen Tafeln ab. Diese Krystalle gaben bei der Behandlung mit Kali ungeändertes Picolin ab. Die Kalilösung war roth, enthielt aber keine Pikrinsalpetersäure, oder gab wenigstens beim Abdampfen kein pikrinsalpetersaures Kali.

Setzt man zu Picolin einen Ueberschufs von Bromwasser, so entsteht augenblicklich ein reichlicher Niederschlag von röthlicher Farbe, welcher über Nacht sich als durchsichtiges röthliches Oel absetzt. Dieser Körper hat keine basischen Eigenschaften mehr und löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser. Anilin giebt bekanntlich auf dieselbe Art behandelt Bromaniloid, das fest ist, in seidenartigen Nadeln krystallisirt und bei 111° C. schmilzt. Es ist wahrscheinlich, dafs die aus dem Picolin erhaltene ölige Flüssigkeit dieselbe Constitution besitzt und daher durch die Formel : $C_{12}\,\frac{H_4}{Br_3}\,N$ ausgedrückt wird. Ich hatte nicht genug Substanz zur Analyse.

Die Wirkung von Chlor auf Picolin ist der desselben Körpers auf Anilin merklich analog. Von wasserfreiem Picolin wird es rasch absorbirt und farblose Krystalle, offenbar salzsaures Picolin, scheiden sich aus. In kurzer Zeit wird indessen die Flüssigkeit dunkelbraun und endlich harzartig. Dieses Harz wurde mit Wasser vermischt und einige Zeit ein Chlorstrom durchgeleitet.

Die Flüssigkeit wurde dann in eine Retorte gebracht und destillirt, wobei mit dem Wasser eine krystallinische Substanz überging; nachdem alles Wasser übergegangen, erschien ein anderer Körper und in der Retorte blieb eine grofse Menge von Kohle. Ich erhielt die Substanzen in viel zu geringer Menge, um sie genau untersuchen zu können, aber der Geruch der letzteren schien mir verschieden von dem der Chlorophenessäure, welche sich bei der Einwirkung des Chlors auf Anilin bildet.

Die vorstehende Untersuchung genügt, die Gleichheit der Zusammensetzung und die Verschiedenheit der Eigenschaften des Picolins und Anilins sicher zu stellen. Beide Substanzen sind isomer in dem strengsten Sinne des Wortes, sie besitzen gleiche Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht. Anilin ist ein Glied einer ausgedehnten und interessanten Gruppe von Körpern, mit der uns die neueren Untersuchungen der organischen Chemie bekannt gemacht haben, nämlich der Indigo-, Salicyl- und Benzoëreihe. Die Glieder dieser Gruppe bieten schon eine Mannigfaltigkeit von isomerischen und polymerischen Verbindungen dar, von denen ich einige hier zusammenstelle, nur um die merkwürdigen Beziehungen zwischen Anilin und Picolin zu der Gruppe darzustellen.

Weifser Indigo	$C_{16}\ H_6\ N\ O_2$	Indin.
Benzoësäure	$C_{14}\ H_6\ O_4$	Salicylige Säure.
Nitrobenzoësäure	$C_{14}\ H_5\ (N\ O_4)\ O_4$	Nitrosalicylige Säure.
Chlorbenzoësäure	$C_{14}\ H_5\ Cl\ O_4$	Chlorsalicylige Säure.
Benzoylwasserstoff	$C_{14}\ H_6\ O_2$	Benzoin.
Benzonitril	$C_{14}\ H_5\ N$	Azobenzoid.
Anilin	$C_{12}\ H_7\ N$	Picolin.

Die Leichtigkeit mit der Anilin aus verschiedenen Gliedern dieser Gruppe erhalten werden kann, liefs es nicht unmöglich scheinen, auch Picolin künstlich zu erzeugen.

Da man von Benzoësäure ausgehend nach und nach Benzin, Nitrobenzid und endlich durch Schwefelwasserstoff Anilin darstellen kann, so ist es möglich, dafs durch analoge Behandlung der salicyligen Säure eine ähnliche Reihe von Körpern erhalten werden kann, deren Endglied Picolin oder ein ihm isomerer Körper ist. Um diese Hypothese zu prüfen, wurde salicylige Säure mit ihrem gleichen Gewicht einer Mischung von Kalk und Baryt im Oelbade destillirt. Der gröfsere Theil der salicyligen Säure ging indessen ungeändert über; beim Zusammenbringen des Destillats mit Kalilauge blieb jedoch eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers ungelöst. Da auf diesem Wege zu wenig erhalten wurde, so liefs ich salicylige Säure in Dampfform durch Platinschwamm, der in einer Glasröhre bis zum schwachen Rothglühen erhitzt war, streichen. Eine dunkle, ölartige Flüssigkeit ging in die Vorlage über, deren gröfster Theil sich in Kalilauge löste, unter Zurücklassung einer gröfseren Menge des festen Körpers, als in dem ersten Versuch. Durch Destillation ging diese Substanz in öligen Tropfen über, welche beim Abkühlen fest wurden und eine krystallinische Masse bildeten, in der sich kleine Nadeln unterscheiden liefsen. Sie hatte einen eigenthümlichen, dem Benzin ähnlichen, angenehmen Geruch; die Menge, in der ich sie erhielt, war indessen zu klein, um eine Analyse, oder den Versuch der Umwandlung in Picolin zu erlauben.

Bemerkungen über die Proteïntheorie;

von Dr. *G. Kemp.*

(Chem. Gaz. 1846. Nr. 95.)

Das Proteïn ist in Beziehung auf die Thier- und Pflanzenchemie von so grofser Wichtigkeit, dafs alle analytischen Untersuchungen, welche seine Natur besser kennen lehren oder darüber verbreitete Irrthümer aufklären, als besonders wichtig betrachtet werden müssen. Die neueren Untersuchungen Laskowski's trachten danach, die Meinungen dahin zu bestimmen, dafs der Grundpfeiler, worauf wichtige Schlüsse von verschiedenen Seiten gebaut wurden, ungesund sey, und dafs das ganze Machwerk der organischen Chemie in Beziehung auf Physiologie von Neuem geprüft und umgearbeitet werden müsse. Mit der vollen Ueberzeugung, dafs keine Entschuldigung für das Vorbringen selbst vorläufiger Untersuchungen nothwendig ist, bittet der Verfasser um Aufmerksamkeit für die folgenden Thatsachen, welche einerseits Laskowski's qualitative Untersuchungen bestätigen, andererseits aber zugleich zu zeigen versuchen, dafs trotz ihres Vorhandenseyns alle Deductionen Mulder's praktisch unbeeinflufst bleiben.

Das zu lösende Problem ist: Enthält das Proteïn von Mulder Schwefel und, wenn diefs der Fall, enthält es genug, um Einflufs auf die Schlüsse zu üben, welche aus der Annahme seiner Formel sich ziehen lassen, oder auf irgend eine andere beglaubigte empirische Formel für seine Zusammensetzung? Wenn wir ganz frisches Eiweifs mit Salzsäure behandeln und dann in die filtrirte Lösung einen Strom von Chlorgas leiten, so erhalten wir einen reichlichen Niederschlag, welcher gesammelt und leicht ausgewaschen werden kann. Dieser Körper

wird chlorigsaures Proteïn genannt, weil er eine Verbindung ist, von dem was Mulder Proteïn nennt und chloriger Säure. Man nimmt an, dafs dieser Körper, der sich leicht darstellen läfst, einen passenden Gegenstand abgiebt, um auf ihn die Entscheidung zu gründen, dafs wenn er Schwefel enthält, dasselbe Element auch in dem Proteïn angenommen werden mufs, und dafs die in ihm enthaltene Menge davon zugleich den Gehalt desselben im Proteïn bestimmt.

Um die Bedingungen für die Analysen gleichartig zu machen, wandte ich die von Prof. Redtenbacher bei der Bestimmung des Schwefelgehalts des Taurins gebrauchte Methode ebenfalls an, nicht etwa, weil ich glaube, dafs sie die beste ist, da eine weit einfachere und kürzere in dem Folgenden bekannt gemacht werden wird.

Eine Mischung von schwefelfreiem Salpeter und kohlensaurem Natron wurde mit der sorgfältig dargestellten Substanz gemischt und in eine Verbrennungsröhre gebracht, welche man vorsichtig, wie bei einer organischen Analyse behandelte. Nach beendeter Verbrennung wurde der ganze Inhalt in destillirtem Wasser gelöst, mit reiner Essigsäure im Ueberschufs gemischt und mit salpetersaurem Baryt gefällt.

Folgendes sind die Resultate:

I. 0,5525 Grm. Substanz gaben 0,630 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,7260 Grm. Substanz gaben 0,825 Grm. schwefelsauren Baryt.

Oder

I. 11,4 pC. schwefelsaurer Baryt = 1,57 pC. Schwefel.

II. 11,3 » » » = 1,56 » »

Dafs die Verbindung Schwefel enthält, ist demnach gewifs; die Menge indessen ist bemerkenswerth, da sie das Doppelte der von Mulder in dem Albumin gefundenen ist.

Da wir die Menge des Schwefels kennen, so wollen wir ihren Einfluſs auf die von Mulder vorgeschlagene Formel des Proteïns untersuchen. Der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff ist durch die Analyse bestimmt und nur der Sauerstoff aus dem Verlust berechnet, es wird daher nur der Gehalt daran geändert. Nun ist Mulder's Formel dafür :

$$C_{40}\ H_{31}\ N_5\ O_{12};$$

um dieselbe zu ändern, müfste diefs mit einem ganzen Aequivalent Sauerstoff geschehen, wonach 3,6 pC. Schwefel in ihm enthalten seyn müfste, d. h. mehr als die doppelte Menge, welche es wirklich enthält, wenn man annimmt, was nun ziemlich bestimmt ist, dafs der ganze Schwefelgehalt des Albumins bei der Bildung des Proteïns zurückbleibt und es bleiben daher alle Deductionen, welche zum Zweck der Erklärungen physiologischer Phänomene gemacht wurden, ungeändert, wenigstens was den Einfluſs des Schwefels betrifft.

Es ist wahr, dafs durch Multiplication der Resultate der Analyse mit zehn, ein anderer Ausdruck erforderlich ist; aber man mufs sich erinnern, dafs dann die unvermeidlichen Fehler der Analyse sich ebenso vervielfachen. Mulder machte in der That von diesem Kunstgriff Gebrauch, um in Betreff des Albumins und Fibrins ihre besondern Unterschiede zu zeigen und in welchem Zustande Schwefel und Phosphor in ihnen angenommen werden könne.

Letztere Annahme ist indessen nicht länger haltbar und es scheint nach den neuen Untersuchungen in Liebig's Laboratorium, dafs der Schwefel in sehr verschiedenen Verhältnissen vorhanden ist, so dafs Albumin entweder eine Verbindung von mehreren Körpern ist, von denen einer Schwefel als wesentlichen Bestandtheil enthält, oder der Schwefel ist nur ein mechanischer Gemengtheil. (? D. R.)

Die folgende Methode der Schwefelbestimmung bei organischen Körpern ist einfacher und besser, als die meisten übrigen.

reiner Quarzsand wird mit Salpetersäure behandelt und gut ausgewaschen; die Flüssigkeit wird auf Schwefelsäure geprüft. Nach dem Trocknen bei hoher Temperatur wird der Sand mit der Hälfte chlorsaurem Kali gemischt. Die Gegenwart des Sandes dient dazu, die sonst zu rasche Oxydation des organischen Körpers zu hindern, da sonst leicht ein Theil aus dem Tiegel geschleudert wird. Der zu prüfende Körper wird nun genau damit gemischt und in einem grofsen Platintiegel einer starken Hitze über der Spirituslampe ausgesetzt. Der Procefs ist in wenigen Secunden beendet. Der Inhalt des Tiegels wird dann mit siedendem Wasser behandelt, der unlösliche Theil durch Filtration getrennt und so lange ausgewaschen, als er noch Spuren von Schwefelsäure und Phosphorsäure enthält. Die Schwefelsäure und Phosphorsäure, welche man zugleich bestimmen kann, werden dann durch Chlorbarium gefällt*).

Notiz über ein neues Zinksalz;
von Dr. *James Allan.*

Bei der Aufsuchung eines eigenthümlichen Körpers in dem alkoholischen Auszug von eingedampftem Urin, versuchte ich eine Verbindung desselben mit Zinkchlorid darzustellen, indem ich eine Lösung dieses Salzes in Alkohol, zu der so lange

*) Der Gehalt an Schwefel in den Thiersubstanzen ist mehr als hinreichend, um mit allen Basen, die darin enthalten sind, schwefelsaure Salze zu bilden. Nichts desto weniger findet man bei der Einäscherung derselben nur einen kleinen Theil der Basen als schwefelsaure Salze im Rückstand. Der Grund hiervon ist die Gegenwart der Phosphorsäure, welche durch die Schwefelsäure bei der Glühhitze nicht ausgetrieben wird, während sie umgekehrt die Schwefelsäure austreibt. Ein Zusatz von freiem Alkali, am besten als Hydrat, ist defshalb durchaus nothwendig und der Sand dürfte in diesem Fall die Operation nur erschweren. D. R.

Ammoniak gesetzt war, bis das niedergeschlagene Oxyd sich wieder aufgelöst hatte, zu dem Urinauszug setzte. Als diese Flüssigkeit einige Zeit stehen blieb, setzte sie eine reichliche Menge von Krystallen ab, welche ich anfangs für die gewünschte Verbindung hielt; doch fand ich bald, dafs die erhaltene Substanz nur ein durch Urin gefärbtes Zinksalz war. Ich versuchte daher dieses Salz auf folgende Weise rein darzustellen. Ich bereitete eine alkalische Auflösung von Zinkchlorid in Ammoniak, wie früher und fügte eine beträchtliche Menge von Alkohol zu, worauf nach einiger Zeit die Flüssigkeit Gruppen von vollkommen weifsen Krystallen absetzte, welche nach dem Trocknen von Perlmutterglanz, aber sonst der früheren Verbindung ganz ähnlich waren. Besonders leicht erhält man diese Krystalle durch Zufügen von Aether, bis die Flüssigkeit sich zu trüben anfängt.

0,859 Grm. dieses Salzes gaben 0,473 Grm. Chlorsilber.

0,826 Grm. dieses Salzes gaben 0,668 Grm. Platinchlorid.

1,286 Grm. dieses Salzes gaben 0,856 Grm. Zinkoxyd.

Man findet hieraus die Formel :

$$Cl\ N\ H_4 + 4\ (ZnO + HO),$$

welche ich zur Vergleichung auf 100 Theile berechnet neben die gefundenen Werthe setze :

	berechnet	gefunden
Chlor	14,15	13,59
Ammonium	7,19	6,53
Zinkoxyd	64,27	66,56
Wasser	14,39	13,32
	100,00	100,00.

Notiz über die Galle einer Boa annaconda;

von *Adolph Schlieper.*

Es ist für die Physiologie hauptsächlich in Bezug auf die Bildung der Galle von Wichtigkeit, die Zusammensetzung derselben von verschiedenen Thierklassen zu kennen und miteinander zu vergleichen; ganz besonderes Interesse bietet in dieser Beziehung die Zusammensetzung der Galle einer grofsen Schlange, da ja von letzterer mit Bestimmtheit erwiesen ist, dafs sie blofs von animalischer Nahrung lebt. Hr. Prof. v. Liebig war so gütig, mir die Galle einer Boa annaconda zur Analyse zu übergeben, deren Resultate ich in dieser Notiz niederlege.

Die Galle wurde zuerst zur Trockne verdampft und dann mit Weingeist behandelt, welcher den Gallenblasenschleim und den Gallenfarbstoff gröfstentheils ungelöst hinterliefs. Die weingeistige Lösung konnte dann durch Behandlung mit Thierkohle leicht von dem Rest von Farbstoff befreit werden. Die auf diese Weise erhaltene Lösung der Galle wurde bei gelinder Temperatur zum dicken Syrup abgedampft und derselbe dann zu wiederholtenmalen mit Aether behandelt, so lange als derselbe beim Verdunsten noch einen fettigen Rückstand hinterliefs; durch die Behandlung mit Aether, in welchem die Galle unlöslich ist, wird derselben alles Cholesterin entzogen. Die zurückbleibende Galle mufste nun, um sie frei von Kochsalz und schwefelsauren Salzen zu erhalten, mit vollkommen absolutem Alkohol behandelt werden, welcher die Galle unter Zurücklassung der ebenerwähnten Salze löst; zu diesem Zwecke wurde die vom Fett befreite Galle erst getrocknet und fein zerrieben und dann mit frisch rectificirtem absolutem Alkohol in der Kälte übergossen. Die erhaltene alkoholische Lösung der reinen Galle wurde, nachdem sie von

den in Alkohol unlöslichen Salzen abfiltrirt worden war, im Wasserbade abgedampft; auf diese Weise bildete sie eine gelbe, zähe, gummiähnliche Masse, welche sich nach dem Erkalten mit Leichtigkeit in ein feines Pulver verwandeln liefs.

Die gröfste Schwierigkeit bei der Analyse der Galle rührt von den aufserordentlich hygroscopischen Eigenschaften derselben her, da sie wohl unter die Klasse der am schwersten zu trocknenden Körper gezählt werden mufs. Da ein lange anhaltendes Trocknen bei 100° nicht genügte, um alles hygroscopische Wasser zu entfernen, so wurde dasselbe bei einer Temperatur von 130 — 132° bewerkstelligt. Die Galle backt dabei, besonders im Anfang, oft zusammen und bläht sich auf, weshalb sie immer von neuem wieder zerrieben werden mufs; das Trocknen wurde so lange fortgesetzt, bis eine genau bestimmte Quantität nach 4 — 5 Stunden nichts mehr an Gewicht verlor, worauf die zur Analyse bestimmten Quantitäten sogleich abgewogen wurden.

I. 0,353 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,753 Grm. Kohlensäure und 0,269 Grm. Wasser.

II. 0,285 Grm. Substanz gaben 0,607 Grm. Kohlensäure und 0,220 Grm. Wasser.

Dieses entspricht, in Procenten ausgedrückt, folgenden Werthen :

	I.	II.
Kohlenstoff	58,17	58,09
Wasserstoff	8,46	8,57.

Der Stickstoff wurde nach dem Verfahren von Dumas seiner ganzen Masse nach, durch Verbrennung der Substanz in einer Atmosphäre von Kohlensäure bestimmt :

0,933 Grm. Substanz gaben 28 CC. feuchten Stickstoff von 7,5° C. und 324‴ Barometerstand; entsprechend 3,41 pC. Stickstoff.

Zur Bestimmung des Aschengehaltes wurden 1,085 Grm. der trocknen Galle in einer Platinschale verbrannt, wobei die letzten Reste Kohlenstoff nur durch stundenlanges Glühen entfernt werden konnten; das Gewicht der zurückbleibenden, vollkommen weifsen Asche betrug 0,125 Grm. oder 11,52 pC. Asche.

Dieselbe reagirte alkalisch, und durch die qualitative Untersuchung ergab sich, dafs dieselbe weder kohlensaures Natron, noch kohlensaures Kali enthielt, sondern fast ganz aus schwefelsaurem Natron, gemengt mit sehr geringen Mengen von Kochsalz und phosphorsaurem Natron, bestand. Zur Bestimmung des Schwefels wurde die Galle bei dem ersten Versuche mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron, beide vollkommen frei von Schwefelsäure, in einer Silberschaale geglüht, hierauf in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt. Beim zweiten und dritten Versuche wurde statt des kohlensauren Natrons reines und von Schwefelsäure vollkommen freies Aetzkali angewandt; ist dasselbe in ziemlich grofsem Ueberschufs vorhanden, so geht die Schmelzung mit Leichtigkeit und ohne den geringsten Verlust vor sich.

I. 1,501 Grm. Substanz gaben 0,687 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,09478 Grm. Schwefel.

II. 1,814 Grm. Substanz gaben 0,789 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,10885 Grm. Schwefel.

III. 1,405 Grm. Substanz gaben 0,650 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,08968 Grm. Schwefel.

Dieses entspricht in 100 Theilen folgenden Zahlen :

	I.	II.	III.
Schwefel	6,31	6,00	6,38.

Fafst man die Resultate der eben angeführten Analysen noch einmal kurz zusammen, so würde man für die Zusammensetzung der Galle einer grofsen Schlange folgende Zusammenstellung erhalten :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	58,17	58,09	»
Wasserstoff	8,46	8,57	»
Stickstoff	3,41	»	»
Schwefel	6,31	6,00	6,38
Aschenbestandtheile	11,52	»	»

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in den organischen Körpern;

von *Melsens*.

Eine längere Beschäftigung mit Stickstoffbestimmungen zeigte mir, dafs wenn man in solchen Körpern, die nur wenig Stickstoff enthalten, denselben bestimmen will, oder auch in solchen, die schwierig verbrennen, man Vorsichtsmafsregeln treffen mufs, welche man der Leichtigkeit der Ausführung wegen in letzterer Zeit häufig unterliefs.

Ich habe an der in Frankreich gewöhnlichen Methode Nichts geändert, sondern mich streng an die Vorschriften gehalten, welche Dumas im fünften Bande seines Lehrbuchs der Chemie giebt. Ich habe indessen einige Beobachtungen gemacht, welche für diejenigen Chemiker, die sich mit Stickstoffbestimmungen beschäftigen, nicht ohne Interesse seyn werden.

Das kohlensaure Bleioxyd, welches man früher zur Vertreibung der atmosphärischen Luft anwandte, ersetze ich durch doppeltkohlensaures Natron.

Es ist nothwendig, sich dasselbe selbst darzustellen, oder wenn man das im Handel vorkommende anwendet, sich vorher zu überzeugen, dafs es bei einer Verbrennung im leeren Raum kein Gas entwickelt, das von Kalilauge nicht absorbirt wird.

Die zu analysirende Substanz mufs mit äufserster Sorgfalt mit dem Kupferoxyd gemischt werden, was durch Zersetzung des salpetersauren Kupferoxyds dargestellt worden ist.

Die Zersetzung des salpetersauren Kupferoxyds mufs bei sehr niederer Temperatur ausgeführt werden; hat man eine gewisse Menge davon, so behandelt man dasselbe wie bei einer Verbrennung im luftleeren Raum, um sich zu versichern, dafs dasselbe kein durch Kalilauge nicht absorbirbares Gas entwickelt.

Wenn ich eine Reihe von Bestimmungen mache, so bereite ich mir alle nothwendigen Stoffe vorher: metallisches Kupfer, durch Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoff dargestellt, grobes Oxyd durch Rösten von Spänen, feines Oxyd aus salpetersaurem Salz und doppeltkohlensaures Natron. Durch eine Scheinverbrennung im leeren Raume oder mit 3 — 400 Milligrammen Zucker darf man höchstens ½ — 1½ Cubikcentimeter durch Kali nicht absorbirbares Gas erhalten, was in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann.

Selbst wenn man mehrmals den mit Kohlensäure gefüllten Apparat luftleer macht und längere Zeit Kohlensäure durchstreichen läfst, ehe man sie auffängt, erhält man doch 0,3 bis 0,4 Cubikcentimeter Gas, das von Kalilauge nicht absorbirt wird.

Die folgenden Versuche, mit Sägespähnen z. B., zeigen, wie grofs die Differenzen bei verschiedenen Operationen seyn können, wenn man ihnen nicht zuvorkommt.

1,063 Grm. Sägespähne, genau mit Kupferoxyd aus salpetersaurem Salz gemischt, gaben an Stickstoff 1,01 pC.

0,627 Grm. derselben Sägespähne, genau mit Kupferoxyd gemischt, das durch Glühen von Kupferspähnen erhalten war, gaben Stickstoff 0,28 pC.

Dafs man das Kupferoxyd nicht zu stark erhitzen darf, zeigt folgender Versuch.

1,260 Grm. von anderen Sägespähnen gaben, mit feinem Kupferoxyd gemischt, an Stickstoff 0,94 pC.

1,024 Grm. der nämlichen Sägespähne gaben mit demselben Kupferoxyd, das nur vorher stärker erhitzt und dadurch dichter geworden war, 0,53 Stickstoff.

Diese Resultate dürfen nur als Annäherungen betrachtet werden.

Man sieht aus diesen beiden Beispielen, denen ich noch viele andere hinzufügen könnte, dafs wenn man nach einer oder der andern Methode den Werth einer Fütterung bestimmt hätte, die Resultate so von einander abweichen würden, dafs man über den wahren Gehalt in Zweifel bliebe, während in jetziger Zeit die Bestimmung des Stickstoffs in den Futterarten eine industrielle Operation geworden ist, da nur der Stickstoffgehalt ihren Werth bestimmt. Die Agricultur hat das Recht, von den Chemikern eine genaue Methode zu verlangen.

Bei der Bestimmung des Stickstoffgehalts in den eiweifsartigen Stoffen findet man, je nach der angewandten Methode, bedeutende Differenzen. Ich nehme das Fibrin zum Beispiel.

Scheerer erhielt im Mittel bei der Analyse nach Will und Varrentrapp 15,8 pC. Stickstoff. Mulder nach dem Verfahren von Gay-Lussac 15,7 pC., Dumas und Cahours im Mittel 16,6, im Maximum 17 pC. Indem ich die Vorsicht anwandte, sehr innige Mischungen zu machen und mich versicherte, dafs der Ueberschufs an Gas, den meine Analysen gaben, von keinem der angewandten Materialien herrühren konnte, indem ich endlich die eudiometrische Analyse mit dem erhaltenen Stickstoff anstellte, erhielt ich im Mittel 17,7 pC. Stickstoff*). Ich wende dabei Röhren von 1,10 bis

*) Diese Angabe wird durch mehrere Analysen, die in dem Laboratorium zu Giefsen von den Herren Unger und Dr. Strecker angestellt wurden, bestätigt. Bei der Untersuchung des Fibrins, das in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und durch einige Tropfen Kali gefällt wurde, erhielten sie nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether

1,25 Meter Länge an. Die Stoffe sind darin in folgender Weise geordnet :

Doppeltkohlensaures Natron etwa 10 Centimeter, gröberes Oxyd 20 Centimeter, die mit feinem Oxyd zerriebene, dann mit gröberem gemischte Substanz 30 Centimeter, grobes Oxyd 30 Centimeter, metallisches Kupfer 20 Centimeter. Das Ganze wird durch Schütteln der Röhre zusammengedrückt.

Der Theil der Röhre, welcher das Oxyd und die zu verbrennende Substanz enthält, wird in der höchsten Hitze erhalten, welche die Röhren aushalten, das metallische Kupfer in dunkelrother Glühhitze. Diese letztere Vorsicht schien mir ganz der Bildung von Stickoxyd vorzubeugen.

Ich führe noch ein Beispiel an.

Nach Mulder enthält der Theil des Fibrins, der sich nicht in siedendem Wasser löst, 14,8 pC. Stickstoff.

Nach Dumas und Cahours steigt der Gehalt an Stickstoff auf etwa 16,0 pC.

Meine Resultate weichen davon bedeutend ab. Ich finde als Mittel von neun Analysen, welche von zwei Darstellungen herrühren, 19,5 pC. Indessen verdienen die Erscheinungen, die sich beim Kochen des Fibrins mit Wasser zeigen, ein tieferes Studium, als ich ihnen gewidmet habe.

---

und Trocknen bei 120° C. von 0,419 Grm. Substanz 0,0031 Grm. Asche oder 0,74 pC. Ferner gaben : 0,4175 Grm. Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,810 Grm. CO_2 und 0,2645 Grm. HO, oder nach Abzug der Asche : 53,30 pC. Kohlenstoff und 7,57 pC. Wasserstoff. Nach obiger Methode von Melsens gaben 0,486 Grm. Substanz 75,5 CC. feuchtes Stickstoffgas bei 27″,5 Barometerstand und 22° C., entsprechend 17,57 pC. Stickstoff.

Nach der Methode von Bunsen wurde erhalten auf :

I. 2,20 N 15,90 CO_2 oder C : N = 7,227 : 1.

II. 1,15 „ 8,25 „ „ „ „ = 7,174 : 1.

Demnach in Procenten :

I.	II.	
17,21	17,33	Stickstoff.

d. R.

Andere eiweifsartige Stoffe haben mir Resultate gegeben, die merklich von den jetzt angenommenen abweichen.

Ich habe Versuche mit der Verbrennung von stickstoffhaltigen Substanzen mit andern Verbrennungsmitteln gemacht, über welche ich später berichten werde.

(Compt. rend. T. XX p. 1437.)

Ueber die medicinische Wirksamkeit des Chinoidins;

Von Dr. *Hruschauer.*

(Briefliche Mittheilung an J. L.)

Ihre Mittheilung über die Zusammensetzung und die medicinische Wirksamkeit des Chinoidins im Junihefte der Annalen der Chemie und Pharmacie ermuthigt mich, Ihnen Nachfolgendes über die treffliche Wirksamkeit dieses Präparates an unseren Heilanstalten zum etwaigen beliebigen Gebrauche mitzutheilen.

Das Chinoidin wird auf der medicinischen Abtheilung des Grätzer allgemeinen Krankenhauses von dem Primarärzte und Professor Edlen v. Schöller seit längerer Zeit mit dem besten Erfolge bei Wechselfiebern in Anwendung gebracht. Die Form ist die Pillenmasse und die Dosis ein Skrupel bis zu einer halben Drachme, von welchen mit ebensoviel Pulver, nach Umständen von Süfsholzwurzel, Kalmus oder Rheum u. s. w., zwanzig Stück Pillen gebildet werden, von welchen der Kranke alle zwei Stunden zwei Stücke bekommt. Gewöhnlich war schon nach den durch einen Tag fortgesetzten Gebrauch der nächste Anfall viel schwächer, oder blieb wohl ganz aus. Niemals leistete das Fieber längeren Wiederstand, so dafs eine Vergröfserung der Dosis nöthig geworden wäre. Blieb der Paroxismus

zu wiederholten Malen zu der bestimmten Zeit weg, so wurde die Dosis vermindert und in gröfseren Zwischenräumen verabreicht, so dafs der Kranke nur alle zwei Stunden 1, und endlich alle drei Stunden 1 Pille bekam. Jedes Wechselfieber wurde auf diese Weise in drei bis vier Tagen vollkommen geheilt und eine Recidive bis jetzt nicht beobachtet; auch die übrigen Funktionen erlitten während des Gebrauches des Chinoidins keine Störungen. Die Entleerungen wurden nicht gehemmt, der Appetit trat gleich nach dem Aufhören des Fiebers ein. Oedematöse Anschwellungen der Füfse und des Unterleibes wurden nicht häufiger beobachtet, als solche auch nach dem Gebrauche des schwefelsauren Chinins zu gewissen Zeiten gesehen wurden.

Auch in einigen Fällen von Febris intermittens larvata wurde das Chinoidin mit günstigem Erfolge in Anwendung gebracht, indem die lästigen Symptome bald gemildert wurden.

Bemerkungen zu Hrn. Dr. Reinsch's in der physikalisch-chemischen Section der Versammlung der Naturforscher in Nürnberg, producirten Glühungserscheinungen unedler Metalle in Alkoholdunst;

von *Rud. Böttger.*

Ich machte vor Kurzem in diesen Annalen *), so wie einige Zeit darauf in meinen: »Materialien zu Versuchen für chemische und physikalische Vorlesungen,« auf S. 72 unter anderen darauf aufmerksam, dafs wenn man ein wenig vollkommen trockeno

*) Bd. XLVII S. 339.

Chromsäure auf einen mit absolutem Alkohol benetzten, in einer gewöhnlichen Spirituslampe befindlichen Asbestdocht aufstreue, in demselben Augenblicke der Alkohol flammend sich entzünde, die Chromsäure unter heftigem Erglühen reducirt werde und das dabei entstehende *Oxyd*, beim vorsichtigen Ausblasen der Alkoholflamme, gleich einem *Platinschwamme, so lange zu glühen fortfahre*, bis aller Weingeist verdampft und in die bekannte aldehydhaltige Flüssigkeit übergeführt sey; eine Erscheinung, auf welche ich auch schon früher *) hindeuten zu müssen geglaubt, weil mir das Factum besonders defshalb erwähnenswerth erschien, als dadurch fernerhin constatirt wird, dafs auch ein *Oxyd* in dem bekannten Davy'schen Versuche recht wohl die Rolle des Platins übernehmen könne. Hierbei war ich so unvorsichtig, des Hrn. Dr. Reinsch auf der letzten Versammlung der Naturforscher in Nürnberg producirten Glühungserscheinungen unedler Metalle in Alkoholdunst, über welche er uns bereits in Buchner's Repert. f. Pharm. Bd. 89 S. 353, so wie im Jahrb. f. prakt. Pharmacie Bd. 11 S. 301 ausführlichere Mittheilungen gemacht, nicht so zu gedenken, wie ihm vielleicht wünschenswerth gewesen wäre. Ich war nämlich so unvorsichtig, am Schlusse meines vorhin erwähnten kleinen Aufsatzes folgende Worte anzureihen :

»Hierbei erlaube ich mir noch der erst neulich von Dr. Reinsch beobachteten, mit Vorerwähntem in einiger Beziehung stehenden Thatsachen, die sich auf das Erglühen des *Eisens*, *Kupfers*, *Messings* u. s. w. in Alkoholdunst beziehen, einer kurzen Erwähnung zu thun, sey es auch nur, um solche in einigen Punkten zu modificiren. Wenn Hr. Reinsch nämlich der Ansicht ist, dafs genannte bis auf einen gewissen Punkt erhitzte *Metalle*, unter günstigen Verhältnissen, im Alkoholdunst erglühen

*) Vergl. II. Heft m. Beiträge z. Phys. u. Chem. S. 83; desgl. Annalen Bd. XXXVII S. 117.

und darin zu *glühen fortfahren*, so glaube ich, ist er im Irrthum. Meinen Beobachtungen zufolge darf nämlich nicht jenen *Metallen*, sondern nur einigen Oxyden derselben diese Eigenschaft zugeschrieben werden, wie diefs auch früherhin schon, wenn ich nicht irre durch Doebereiner, beim *Manganüberoxyd*, *Nickeloxyd* und *Kobaltoxyd* nachgewiesen worden ist. Jeder der die Versuche genau so wie sie Herr Reinsch beschreibt, angestellt hat, wird gefunden haben, dafs es einer grofsen Ausdauer bedarf, sie wirklich *gelingen* zu sehen; wenn es dann aber auch gelingt, z. B. eine kleine Eisendrahtspirale im *Glühen zu erhalten*, so wird man bei näherer Prüfung, selbst schon mit unbewaffnetem Auge, finden, dafs diese Spirale nur defshalb jene Erscheinung zeigt, weil ihre *Oberfläche gänzlich metamorphosirt, d. h. in rothes Eisenoxyd* (sey es dadurch, dafs man sich, wie Reinsch vorschreibt, eines kleinen Glascylinders zum Anfachen der Flamme bedient hatte, oder dafs man durch blofse Unterstützung mit dem Munde die leckende Alkoholflamme der kleinen Drahtspirale bald näherte, bald von ihr entfernte) verwandelt ist. Eine Spirale, die man auf diese Weise durch *längeren Gebrauch* oberflächlich fast durchgehends in *Eisenoxyd* verwandelt hat, wird in der That jene Erscheinung des Fortglühens in einer Atmosphäre von Alkoholdunst eben so schön zeigen, wie eine rein metallische Platindrahtspirale, wogegen eine *nicht mit Oxyd überkleidete* Eisenspirale *unter keiner Bedingung* im Glühen zu erhalten ist.«

Ueber diese ohne alle Animosität meinerseits, vielmehr lediglich im Interesse der Wissenschaft niedergeschriebenen Zeilen, zeigt sich nun Hr. Dr. Reinsch im *Jahrb. f. prakt. Pharmacie* Bd. XII. S. 91 äufserst ungehalten, ja an einer Stelle wird er sogar, wie mir scheinen will, etwas persönlich, nämlich da, wo er von Autoritäten spricht, auf die doch nirgends, am wenigsten in der Wissenschaft, ein besonderer Werth gelegt werden sollte, wo es sich einfach nur um reine Thatsachen

handelt. Vorzüglich beleidigt scheint Herr Reinsch darüber zu seyn, dafs ich behaupte: das in Luft und Alkoholdampf sich bildende *Eisenoxyd* sey das eigentliche Agens bei der Decomposition oder Dehydrogenation des Alkohols, aber nicht, wie er anzunehmen geneigt ist, das *Eisen*. Er sagt in der angeführten Stelle unter anderen, wenn sich der Eisendraht bei langem Glühen nach und nach mit Eisenoxyd überziehe, so sey diefs noch kein Beweis, dafs das Fortglühen des Drahts durch das Eisenoxyd vermittelt werde, oder dafs nur das Oxyd überhaupt die Ursache dieses Fortglühens sey *). Hierauf theilt er nun einige bei *genauer* Betrachtung indefs gar nichts beweisende Versuche mit, um seine Ansicht zu erhärten, zieht dann daraus den Schlufs, es sey ganz unzweifelhaft, dafs nur dem *metallischen Eisen als solchem, und nicht dem Eisenoxyde an und für sich* die Eigenschaft, in der Alkoholflamme (soll wahrscheinlich heifsen: in dem mit atmosphärischer Luft gemischten Alkoholdunst!) fortzuglühen, zukomme.

Um die geehrten Leser der Annalen nicht weiter mit dieser Angelegenheit zu langweilen und zu behelligen, indem es ja nur eines ganz einfachen, jedoch ohne Vorurtheil anzustellenden Versuches bedarf, um darzuthun und zu entscheiden, wessen Beobachtung die richtige ist, so breche ich hier ab und schliefse mit der Bemerkung, dafs es Hrn. Reinsch gefallen möge, folgenden höchst einfachen, völlig unzweideutigen und meine Behauptung hinlänglich unterstützenden Versuch, — der Wissen-

*) Allerdings wohl, aber es erscheint doch gewifs am naturgemäfsesten, anzunehmen, dafs durch die ursprüngliche gar nicht zu vermeidende partielle oberflächliche *Oxydation* des dünnen Eisendrahts während des Einführens in die leckende Alkoholflamme, dem verdampfenden Alkohol beim Auslöschen der Flamme ein Theil seines Wasserstoffs entzogen, und dadurch Wasser und eine aldehydhaltige Flüssigkeit gebildet werde, als anzunehmen, das Eisen als solches spiele hier eine dem mit oxyphorischen Eigenschaften fast allein begabten Platin, Gold und Silber ganz ähnliche Rolle.

schaft und mir zu Liebe —, sogleich nach Lesung dieser Zeilen anzustellen, und wenn er ihn hat gelingen sehen, fernerhin die Lehre beherzigen zu wollen : in wissenschaftlichen Discussionen als persönlich Gehässige zu vermeiden, dabei *niemals ungerecht* und *lieblos* zu seyn!

Um *Eisenoxyd* durch verdampfenden Weingeist in *ununterbrochenem Glühen* zu erhalten, nehme man ein etwas flaches, etwa ½ Zoll breites Stück langfaserigen Asbest, lockere dessen Fäden an dem einen Ende, durch Hin- und Herbiegen, etwas auf und bestreue dann dieses Ende mit gewöhnlichem Eisenoxyd, halte es hierauf (um es etwas zu erwärmen und vielleicht mechanisch eingeschlossene Feuchtigkeit zu entfernen) in den oberen Theil der Flamme einer gewöhnlichen, mit 80procentigem Alkohol gefüllten Weingeistlampe, blase hierauf die Flamme vorsichtig aus und berühre nun recht schnell und behände auf einem oder einigen Punkten ganz lose den feuchten Docht der Lampe mit dem Asbeststreifen, man wird dann auf der Stelle das *Eisenoxyd*, ganz ähnlich dem Chromoxyd, *ins heftigste Glühen* gerathen sehen, *was so lange anhält, als Weingeist aus der Lampe verdampft.* Ganz dieselbe Erscheinung sieht man eintreten bei Anwendung von fein gepulvertem *Braunstein, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Zinnoxyd, Uranoxyd*, worauf Doebereiner bereits früher aufmerksam gemacht hat*), desgleichen bei Cadmiumoxyd und bei dem, nach dem Glühen des oxalsauren Eisenoxyduls in einem Glaskölbchen mit enger Mündung, resultirenden *Eisenoxydul*, so wie bei dem, durch Zersetzung des Eisenoxyds mittelst trocknen *Wasserstoffgases* bei einer gewissen Temperatur auftretenden Eisenoxydul u. s. w. Mit jenem Asbeststreifen gelingt es auch sehr leicht, die im Handel vorkommende sogenannte ächte *Silberbronze* der Lithographen (d. h. reines, fein zertheiltes Silberpulver), ferner das durch Eisenvitriollösung

*) Vergl. Schweigger's Jurn. f. Chem. u. Phys. Bd. 34. S 91.

aus Chlorgold gefällte *Goldpulver*, im fortwährenden Glühen zu erhalten, keineswegs aber die noch so fein zertheilte sogenannte *Limatura Ferri*, noch das vollkommen reine, durch Wasserstoffgas erhaltene, fein zertheilte Eisen (das wegen seines möglichen Eisenoxydulgehalts zuvor wohl zu prüfen ist), noch auch die sogenannte *ächte Kupferbronçe* (d. h. reines feinzertheiltes Kupfer), indem diese letztgenannten leicht oxydirbaren Metalle nur dann jene Eigenschaft zeigen, wenn sie zuvor der Oxydationsflamme der Weingeistlampe, sey es auch nur *auf einen Augenblick* ausgesetzt wurden, worauf sie dann das Erglühungsphänomen ebenfalls recht schön zeigen. Die geringste Menge Kupferoxydul oder Eisenoxyd reicht hin, um das Phänomen *einzuleiten* und zu *unterhalten*.

Schliefslich bemerke ich noch, dafs das Erglühen verschiedener Metalldrähte, z. B. des *Eisendrahts*, *Kupferdrahts*, *Messingdrahts* u. s. w. in mit atmosphärischer Luft gemengtem Alkoholdunste schon *längst vor Hrn. Reinsch mehrfach beobachtet und auf das ausführlichste beschrieben worden ist*, und dafs es mich in der That wundert, wie Hr. Reinsch, alle früheren Beobachtungen der Art *gänzlich ignorirend*, diese Erglühungserscheinungen des *Eisen-*, *Kupfer-*, *Messingdrahts* u. s. w. *für sich* hat in Anspruch nehmen, ja sie sogar als etwas ganz Neues in der physikalisch-chemischen Section der Versammlung der Naturforscher in Nürnberg zur Sprache bringen können.

Diejenigen, welche sich vielleicht näher über das fragliche Phänomen zu unterrichten wünschen, finden ausführliche Mittheilungen, unter anderen, in folgenden Werken: Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. 34. S. 91, und zwar eine kurze Abhandlung von Doebereiner, betitelt: »Glühendes Verbrennen des Alkohols durch verschiedene erhitzte Metalle und Metalloxyde.« — Gilbert's Annal. Bd. 75. S. 83 ein Aufsatz von Karmasch »Ueber das Glühen von Metalldrähten in den Dämpfen flüchtiger Substanzen.« Ferner Brandes Archiv d. Pharmacie Jahrg. 1839. Bd. 4. S. 181, defsgleichen Jahrg. 1838. Bd. I. S. 266. — Gilbert's Annal. Bd. 56. S. 249. Bd. 61. S. 337, 344 u. 350. Bd. 75. S. 95. Bd. 76. S. 98. — Brandes Arch. d. Apothekervereins im nördl. Deutschl. Bd. 23. S. 222 u. s. w.

Ausgegeben den 21. November 1846.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LX. Bandes zweites Heft.

Jahresbericht

zur Ergänzung der im Jahr 1846 in den Annalen erschienenen Abhandlungen und Entdeckungen im Gebiete der Physik, Chemie und Pharmacie.

A) Physik.

Bestimmung des specifischen Gewichtes von Mineralien *).

Das specifische Gewicht eines Minerals bestimmt man, in dem Falle dafs man über ein hinreichend grofses und reines Stück verfügen kann, am besten so, dafs man das Mineral an einem Haare aufhängt und unter Wasser wägt. Hat man dagegen das Mineral nicht anders als in kleinen Stücken oder in Pulverform, so wog man es seither meist auf einem Uhrglase, das mittelst eines Metallbügels an einer Wage befestigt ward, unter Wasser. Dieser Apparat hat eine zu grofse Trägheit und Th. Scheerer giebt an, dafs namentlich in dem Falle,

*) Pogg. Annal. Bd. LXVII S. 120.

dafs man nur kleine, bis zu 1 oder 2 Gramm gehende Gewichtsmengen des Minerals besitzt und diese eine bedeutende Dichte haben, das specifische Gewicht aber bis in die dritte Decimalstelle genau gefunden werden soll, eine empfindlichere Methode nöthig werde.

Scheerer bedient sich in diesem Falle eines aus einem massiven Stück Silber ausgedrehten Eimerchens, welches nach unten in einen spitzen Kegel ausgeht. Ein Deckel von ganz gleicher Form läfst sich gedrang über dasselbe schieben. Der ganze Apparat wiegt 17,8 Gramm. Dieser Apparat wird an einem Haare an der Wage aufgehängt und bewegt sich äufserst leicht in Wasser, einestheils wegen seiner Form, anderntheils wegen der geringen Reibung, die zwischen Wasser und poliertem Metalle Statt findet. 1 Milligramm giebt noch einen deutlichen Ausschlag, namentlich wenn man die in Luft hängende Schale durch einen sanften Stofs in leichte Schwingungen versetzt. — Doch ist es hierbei nöthig, den Apparat nur an einem einfachen Haare aufzuhängen, weil bei einem doppelten Haare die Capillarwirkung stärker wird und in höherem Grade die Leichtigkeit der Bewegung beeinträchtigt.

Um mit diesem Apparat ein specifisches Gewicht zu bestimmen, wurde derselbe nebst dem Mineral unter destillirtem Wasser ausgekocht und erkalten gelassen. Der Apparat ward geschlossen und mit Wasser gefüllt in das Gefäfs gebracht, welches das Mineral enthielt, dort geöffnet und in einen ebenfalls unter Wasser befindlichen Platintiegel aufrecht gestellt, die Mineralstückchen alsdann mit einer Pincette eingefüllt, der gefüllte untere Theil wird dann durch den oberen Theil unter Wasser geschlossen und vermittelst eines Haares, welches an jedem Ende mit einer kleinen Schlinge versehen ist, aus der Schale in ein mit Wasser gefülltes Glas gehoben und an die Wage gehängt. Wendet man das Mineral in Pulverform an, so

kocht man es in einem Platintiegel aus und füllt es unter Wasser in den Silbereimer über.

Die Grenze der Genauigkeit, welche mit diesem Apparat erreicht werden kann, geht aus den folgenden Angaben hervor. Scheerer hatte das specifische Gewicht eines reinen wasserklaren Quarzkrystalls, dessen absolutes Gewicht 13,218 Grm. betrug, zu 2,653 bestimmt, bei einer Temperatur von 14° R. Derselbe Quarzkrystall wurde darauf in Stücke zerschlagen und verschiedene Gewichtsmengen zur Bestimmung des specifischen Gewichtes nach der beschriebenen Methode angewendet. So lange mehr als 1 Gramm angewendet wurde, wichen die gefundenen Werthe von dem angegebenen höchstens um zwei Einheiten in der dritten Decimalstelle ab; bei 0,845; 0,501; 0,344 Grm. Substanz waren die Differenzen 0,004 bis 0,013. Man hat demnach, um die dritte Decimalstelle genau zu erhalten, von Mineralien, die leichter als Quarz sind, nicht einmal 1 Grm., dagegen von dichteren Mineralien mehr als 1 Grm. anzuwenden.

Waller, über Molekülarwirkungen. Fixirung der Quecksilberdämpfe beim Daguerrotypiren *).

Wenn eine Glasplatte mit einer Lösung von phosphorsaurem Bittererdeammoniak bedeckt ist, und man schreibt mit einem harten Körper auf die Platte, so zeichnen sich diese Schriftzüge nach kurzer Zeit durch einen Niederschlag sehr feiner Krystalle aus. Buchstaben auf diese Weise mit der Feder geschrieben, erscheinen schärfer, als Schrift mit Tinte auf Papier und man kann auf diese Weise Linien ziehen, die man mit blofsem Auge kaum

*) Philosoph. Magaz. 3. sér. Nr. 185 p. 94.

noch zu sehen vermag. Unter dem Mikroscope erscheinen diese Linien zusammengesetzt aus einer Anzahl sehr feiner paralleler Linien, entsprechend den Berührungsstellen des Schreibstiftes mit der Platte, und bestehend aus einer Menge höchst feiner, unregelmäfsig liegender Krystalle. Die Dicke dieser Linie wechselt von 0,02 bis 0,04 Millim. Andere Krystalle, die sich auf dem Wege der gewöhnlichen Krystallisation auf der Platte absetzen, sind weit gröfser und haften nicht so fest, als die in den Linien, so dafs man sie mit Wasser abspülen, oder wenn sie trocken geworden, durch leises Ueberfahren mit einer Federfahne abkehren kann, ohne die Linien zu verletzen. Es geht hieraus hervor, dafs dieselbe Ursache, welche das Absetzen dieser feinen Krystalle bedingt, sie auch fester an die Platte haften macht.

Waller wendete zu seinen Versuchen eine Lösung von 10 Gran phosphorsaurem Natron und 3 Gran kohlensaurem Ammoniak in anderthalb Unzen Wasser an. Die Magnesialösung bestand aus wenigen Gran Bittersalz in anderthalb Unzen Wasser. Wird ein Gemisch aus beiden Lösungen auf eine Glasplatte gegossen, so überzieht sich dasselbe mit einer Haut und es setzen sich Krystalle ab. Schreibt man mit einem Stifte auf die Glasplatte, so beobachtet man die oben beschriebene Erscheinung, und zwar schlagen sich die Krystalle um so rascher nieder, je concentrirter die Lösung ist. — Die Erscheinung tritt nur ein, wenn man auf die Platte schreibt, nachdem diese schon mit der Mischung aus beiden Lösungen bedeckt ist. Schreibt man auf die trockene, oder auf die schwach befeuchtete, oder endlich auf die mit einer der beiden Lösungen bedeckte Platte, so beobachtet man nach hergestellter Mischung keinerlei Wirkung. — Zum Schreiben kann man jede feste Substanz, Holz, Glas, oder Schiefer gebrauchen; bei dem leisesten Zug über die Fläche bildet sich der Krystallniederschlag; ein geringer Druck befördert dieselbe.

Der elektrische Strom hat nicht den geringsten Einfluſs auf

die Bildung des Niederschlags. Die Poldrähte einer Kette, stark genug, um Wasser zu zersetzen, wurden auf der Platte nebeneinander her geführt und es zeigte sich kein Unterschied, die Kette mochte geschlossen oder unterbrochen seyn.

Auch andere Lösungen gaben ähnliche Krystallniederschläge, so das Doppelsalz, welches bei der Mischung von Platinchlorid mit Salpeterlösung entsteht. Lösungen von Weinsäure und Salpeter, gaben Krystalle von saurem weinsaurem Kali. Dieselben erhält man aus einer Mischung von Kalilauge und Weinsäure; auch Sodalösung und Weinsäure liefern einen Niederschlag, wenn die Lösungen recht concentrirt angewendet werden.

Ist die Glasplatte mit einer Flüssigkeit bedeckt, welche ein Gas in Menge aufgelöst enthält, so zeichnen sich Schriftzüge auf der Platte durch Gasblasen aus, welche sich längs denselben absetzen. Solche Gaslösungen erhält man z. B., wenn man kohlensaures Natron mit Weinsäure oder Kochsalz mit Schwefelsäure mischt.

Waller glaubt, dafs eine und dieselbe Kraft den Krystallniederschlag und das Anhaften von Gasblasen unter den angezeigten Umständen bedinge, dieselbe Kraft, welche die vorzugsweise Verdichtung von Wasserdämpfen an den Stellen einer Glasplatte bewirke, welche kurz vorher mit einem festen Körper überfahren und dann angehaucht werden. Wenn wir ihn recht verstehen, so denkt er sich, dafs kleine Theilchen fester Oberflächen, wenn sie durch Ueberfahren mit einem festen Körper von anhängender Feuchtigkeit oder auch von der adhärirenden Luft befreit sind, mit erhöhter Anziehungskraft als Kerne der Krystallisation oder als Mittelpunkte der Verdichtung von Dämpfen und Gasen wirken. — Wir glauben gerne, dafs eine gleiche Wirkung zwischen den eben durch das Licht reducirten Silbertheilchen und den Quecksilberdämpfen bei der Darstellung Daguerrescher Bilder Statt findet. Was die Fixirung von Wasser-

dämpfen auf solchen Stellen von Glasplatten betrifft, die vorher mit festen Körpern in Berührung gestanden, so sind hierüber viel ausführlichere Versuche von Dr. Waidelu angestellt worden, über welche in diesen Ann. Bd. XLVIII, S. 186 berichtet wurde.

Die Analogie der eben beschriebenen Vorgänge mit der Hagel- und Butterbildung, die Hr. Waller aufstellt, dürfte wohl nicht hinreichend begründet seyn.

Derselbe Physiker hat sich bemüht, die Beschaffenheit der kleinen flüssigen Massen kennen zu lernen, welche die Dämpfe formiren. — Saussure hat bekanntlich die Ansicht aufgestellt, dafs die Nebel aus feinen mit Luft gefüllten Wasserbläschen bestünden, deren Durchmesser zwischen $\frac{1}{4500}$ und $\frac{1}{2700}$ Zoll schwankte. Er sagt, dafs er auf hohen Bergen diese Bläschen mit blofsem Auge wahrgenommen und gesehen, wie dieselben zerplatzten, wenn sie in Berührung miteinander kamen. Waller war bemüht, diese Beobachtungen auf dem St. Bernhard zu wiederholen, jedoch ohne Erfolg. Er untersuchte die Dampfkügelchen verschiedener Flüssigkeiten, insbesondere von Quecksilber unter dem Mikroscope, ohne eine Spur von hohler, blasenförmiger Bildung entdecken zu können, und glaubt darum zu dem Schlusse berechtigt, dafs die Ansicht Saussures auf einem Irrthum beruhe.

Hagen, der Zustand der Oberfläche von Flüssigkeiten und der Grund der Capillarphänomene *).

Man ist in der neueren Zeit darüber einverstanden, dafs die Capillaritätswirkungen eine Folge der besonderen Beschaffenheit

*) Pogg. Annal. Bd. LXVII S 1. u. 152. — Vergleiche die Abhandlung von Mile, ebendas. Bd. XLV S. 287 und 501.

der tropfbaren Flüssigkeiten in der Nähe der Oberflächen sind. Dieser besondere Zustand verhindert leichte Körper, welche nicht benetzt werden, die Oberfläche zu durchbrechen, wenn sie schon vermöge ihres Gewichtes dieselbe einbiegen, so dafs ein abwärts gekehrter Rand entsteht. Wo dagegen schwimmende Körper benetzt werden, entsteht ein aufwärts gekehrter Rand, und hierdurch wird ein Anziehen solcher schwimmenden Körper veranlafst, die gleichartige Ränder haben, dagegen ein Abstofsen zwischen solchen mit ungleichartigen Rändern. Wenn man z. B. ein Stückchen Holz einerseits mit semen lycopodii einreibt, so dafs es auf Wasser gelegt nur am anderen Ende benetzt wird, so wird es von einem gleichfalls benetzten und in Wasser getauchten Stäbchen an dem letzteren Ende angezogen, an dem ersteren abgestofsen. Reibt man auch das Stäbchen mit semen lycopodii ein, so kehren sich die Erscheinungen um.

Die Wirkung der Oberfläche zeigt sich deutlich bei kleinen flüssigen Massen, die sich zu Tropfen zusammenziehen, entgegen dem hydrostatischen Drucke. Wenn Luft in einer flüssigen Masse emporsteigt, so vermag diese häufig die festere Oberfläche nicht zu durchbrechen und schwellt dieselben zu Blasen auf, deren Gestalt durch äufsere Eindrücke willkürlich verändert werden kann. In fliefsendem Wasser zeigt die Oberfläche einen Mangel an Beweglichkeit, in einer gewissen Tiefe unter der Oberfläche ist die Geschwindigkeit am Gröfsten.

Diese Erscheinungen insgesammt führen zu dem Schlusse, dafs die Oberfläche der Flüssigkeiten eine festere Decke sey, in welcher die Theilchen dichter zusammengedrängt, und wenn auch noch immer leicht trennbar und verschiebbar, doch einen gröfseren Zusammenhang haben, als im Innern der Flüssigkeit.

Rücken die Wände, welche eine Flüssigkeit einschliefsen, nahe zusammen, so äufsert sich die Wirkung der gekrümmten Oberfläche noch in Hebung und Senkung derselben unter den

allgemeinen Horizont, und diese Wirkungen sind insbesondere Gegenstand der Aufmerksamkeit vieler Physiker gewesen.

Hawksbee fand, dafs die Dicke der Röhrenwand auf die Erhebung der Flüssigkeit im Haarröhrchen ohne Einflufs sey. Turin bemerkte, dafs die Gröfse der Erhebung mit der Weite im umgekehrten Verhältnisse stehe. Indem Clairaut (1743) versuchte, die Capillarphänomene aus mechanischen Gesetzen herzuleiten, kam er zu dem Schlusse, dafs die Erhebung der Flüssigkeit von der Anziehung der oberen Wasserschicht herrühre, indessen nahm er noch an, dafs das untere Ende der Röhre von Einflufs sey. — Segners (1751) Untersuchungen über die Tropfenbildung führten ihn zu der Ansicht, dafs die Cohäsion diese Erscheinung veranlasse, ferner fand er, dafs die Gröfse der Erhebung an irgend einem Punkte der Oberfläche der Stärke der Krümmung an diesem Punkte proportional sey. — Young gab (1805) in seinem Versuche über die Cohäsion der Flüssigkeiten eine neue Theorie der Capillarerscheinungen, worin vorausgesetzt wird, dafs in der Oberfläche der Flüssigkeiten eine gewisse Spannung Statt finde, die in der ganzen Ausdehnung der Oberfläche gleich sey; eine Voraussetzung, die zwar willkürlich war, aber doch zu dem ganz richtigen Resultat führte, dafs die Erhebung an irgend einem Punkte gleich sey einer bestimmten Gröfse, die für jede Flüssigkeit und für dieselbe Temperatur einen unveränderlichen Werth hat, dividirt durch die Summe des gröfsten und kleinsten Krümmungshalbmessers an dem betreffenden Punkte. — Laplace (1805) und Gaufs (1829) haben der Annahme einer Spannung die einer Molekülaranziehung substituirt, die gleichmäfsig durch die Masse und an der ganzen Oberfläche wirke; sind übrigens zu gleichen Resultaten gelangt, wie Young. Poisson endlich wies (1831) nach, dafs man, um aus der Annahme der Molekülaranziehung die Capillarerscheinungen ableiten zu können, eine starke Ver-

dichtung der Flüssigkeit in der Nähe der Oberfläche annehmen müsse. Die Resultate sind übrigens die früheren.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen betrachtet Hagen zuerst die einfachsten Fälle der Capillarwirkung, nämlich die Bildung einer krummen Fläche an einer senkrecht in die Flüssigkeit getauchten Platte, sowie der krummen Oberfläche, die sich zwischen zwei parallelen Platten herstellt. Irgend ein Punkt in dieser krummen Fläche wird von allen nahgelegenen Punkten angezogen und die Resultante aller anziehenden Kräfte steht senkrecht auf der Oberfläche und ist dem Krümmungshalbmesser umgekehrt proportional. — Diese Resultante wird aber im Gleichgewicht gehalten durch den Druck der gehobenen flüssigen Masse, der ebenfalls senkrecht auf die Oberfläche wirkt, und der Höhe, zu welcher die Flüssigkeit gehoben ist, direct proportional ist. Bezeichnet man diese Höhe mit y, den Krümmungshalbmesser aber mit ϱ, so ist die Beziehung zwischen diesen beiden Gröfsen :

$$y = \frac{m}{\varrho} \quad (1.)$$

Wenn aber die Oberfläche doppelt gekrümmt ist, wie z. B. in einer engen Röhre, so zeigt Hagen, dafs für diesen Fall die Kraft, womit ein Punkt durch die rings um ihn her liegenden Theilchen senkrecht auf die Oberfläche gezogen wird, gleich ist der Summe der Kräfte, womit gezogen würde, wenn zwei cylindrische Flächen die Flüssigkeit begrenzten, so dafs sie die doppeltgekrümmte Fläche in jenem Punkte nach der Richtung der gröfsten und kleinsten Krümmung berührten. — Aus diesem Satze ergiebt sich die Gröfse der Erhebung in einem Punkte, in welchem der gröfste und kleinste Krümmungshalbmesser der Oberfläche ϱ und ϱ' sind :

$$y = m\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right) \quad (2.)$$

Dieselben Bedingungsgleichungen (1.) und (2.) leitet Hagen noch auf einem andern Wege ab, indem er an der Oberfläche eine gewisse Spannung, und zwar vorläufig an verschiedenen Stellen verschieden grofs annimmt. Durch die theoretische Betrachtung erweist sich die Spannung als gleich an der ganzen Oberfläche, die Bedingungsgleichungen 1 und 2 werden gefunden und die Constante m nimmt die bestimmte Form $\frac{T}{K}$ an, wo man unter T das Mafs der Spannung für die Längeneinheit oder die Festigkeit, womit die Längeneinheit der Oberfläche dem Zerreifsen widersteht, unter K aber das Gewicht der Kubikeinheit der Flüssigkeit zu verstehen ist.

Ueber die Zulässigkeit der Annahme einer Spannung in der Oberfläche einer Flüssigkeit spricht sich Hagen in folgender Weise aus: „Es entsteht die Frage, ob man in der Oberfläche der Flüssigkeit eine ähnliche Spannung, wie in einer belasteten Kette annehmen darf. Ein wesentlicher Unterschied findet ohne Zweifel in so fern Statt, als die Oberfläche der Flüssigkeit keine bestimmte Ausdehnung hat und sich vielmehr ohne Vermehrung oder Verminderung der Spannung vermehren und verkleinern läfst, indem andere Theilchen aus dem Innern in sie hineintreten, oder Theilchen aus ihr in die innere Masse zurücksinken. Elasticität darf man sonach der Oberfläche der Flüssigkeit nicht beilegen. Noch weniger kann man dieselbe als einen festen Körper von geringer Dicke ansehen, weil ihre Theilchen sich willkürlich verschieben und durch andere ersetzen lassen, und nachdem sie auseinandergerissen sind, nach eintretender Berührung wieder eben so fest, wie früher, aneinander haften. Dennoch kann man die Kraft, womit die Theilchen aneinander haften, oder sich gegenseitig anziehen, in derselben Weise messen, wie diefs bei festen Körpern üblich ist. Die Einführung des Begriffes der Spannung soll nicht sowohl die Kraft erklären, als das Mafs ihrer Wirkung bezeichnen.“

Hagen macht noch weiter darauf aufmerksam, dafs an der Oberfläche der Flüssigkeiten die Spannung stets einen gröfsten Werth anzunehmen strebt, während sich die Ausdehnung der Oberfläche auf ein Kleinstes reducirt. Ein Quecksilbertropfen nimmt so nahe wie möglich Kugelgestalt an und die Flüssigkeit erhebt sich an einer benetzten Wand so hoch, als es ihr Zusammenhang nur gestattet, indem nur dann die Oberfläche mit Einschlufs des benetzten Theiles der Wand auf den kleinsten Raum gebracht wird.

Eine sehr auffallende Aeufserung der Spannung in der Oberfläche gewahrt man, wenn Wasser in einzelnen Tropfen von einer Röhre abfliefst, die auch an der äufseren Wand des unteren Endes benetzt ist. Der Tropfen, der anfangs nach unten anschwillt, zieht sich, wenn er die Breite der Röhre erreicht hat, an dieser hinauf und gestaltet sich zu einer Kugel, aus deren unterer Fläche der scharfe Rand der Röhre heraussieht. Bei weiterem Anschwellen zieht sich der Tropfen wieder nach unten und fällt endlich ab.

Um zuerst das Gesetz $y = \frac{T_i}{K.\varrho}$ mit der Beobachtung zu vergleichen, wurde zunächst eine plan abgedrehte und mattgeschliffene Messingscheibe angewendet, die vertical in Wasser getaucht wurde, nachdem sie vorher eine Stunde unter Wasser gelegen und vollkommen benetzt war. — Die Theorie liefert als Gleichung der krummen Oberfläche, die sich an einer solchen Wand bildet:

$$x = \sqrt{m} \log \frac{2\sqrt{m} + \sqrt{4m - y^2}}{(1 + \sqrt{2})\, y} - \sqrt{4m - y^2} + \sqrt{2m} \quad (3.)$$

wo y die Erhebungen über den Horizont in den Abständen x von der Platte bedeuten.

Die Erhebungen der Flüssigkeit über den Horizont wurden mittelst einer feinen Stahlspitze bestimmt, die an einen messingenen

Cylinder befestigt war, der sich seinerseits an einem senkrecht stehenden Mafsstabe mittelst einer Mikrometerschraube verschieben liefs. Ein Nonius bewegte sich mit der Stahlspitze fort, und mit Hülfe einer Loupe konnte bis auf den hundertsten Theil einer Pariser Linie gemessen werden. Wiederholte Messungen derselben Gröfse zeigten, dafs diese Genauigkeit wirklich erreicht wurde. Die Stahlspitze liefs sich mit der gröfsten Schärfe auf die Oberfläche einstellen, weil bei der geringsten Einsenkung sogleich eine veränderte Spiegelung eintrat.

Die Wand, an der die Erhebung der Flüssigkeit beobachtet werden sollte, drehte sich in einem messingenen Kästchen, welches mit Wasser gefüllt war, um eine verticale Axe, so dafs sie der Stahlspitze beliebig genähert werden konnte. — Die Gröfse des Abstandes der Spitze von der Platte wurde gemessen, indem man erst die Platte mit der Spitze in Berührung brachte, dann aber an einem Gradbogen, an dem sich auf der anderen Seite der Axe ein Zeiger herbewegte, den Drehungswinkel der Platte mafs. Bei der Verstellung der Wand konnte keine Veränderung des allgemeinen Flüssigkeitshorizontes eintreten, und man überzeugte sich hiervon noch überdiefs durch wiederholte Controlmessungen. — Am Schwierigsten war es, die Erhebung der Oberfläche unmittelbar an der Scheibe zu messen. Die Oberfläche der Flüssigkeit krümmt sich hier so, dafs sie in die Ebene der Scheibe übergeht, oder dafs diese eine berührende Ebene ist. Am Schärfsten bestimmt man die Höhe, in welcher diese Berührung Statt findet, wenn man das Auge etwas seitwärts und in ungefähr gleiche Höhe mit dem oberen Rande der Oberfläche hält. Senkt man alsdann die Spitze bis unter den zu bestimmenden Punkt, so sieht man ein gekrümmtes Bild, welches tiefer hinabreicht als die Spitze selbst. Erst, wenn letztere den richtigen Stand hat, erscheinen Bild und Spitze in gleicher Höhe.

Das Mittel aus fünf Beobachtungsreihen gab folgende Resultate, welche in Pariser Linien ausgedrückt sind :

y im Mittel	x gemessen	x berechnet	Abweichung
1,37	0,00	0,00	0,00
0,70	0,31	0,33	+ 0,02
0,49	0,63	0,63	0,00
0,34	0,94	0,96	+ 0,02
0,24	1,26	1,28	+ 0,02
0,18	1,57	1,56	— 0,01
0,12	1,88	1,95	+ 0,07
0,07	2,50	2,47	— 0,03
0,04	3,13	3,01	— 0,12
0,016	3,74	3,90	— 0,16.

Dem Werthe $x = o$ enspricht $y = \sqrt{2m}$; bei der Berechnung ist dieser zu 1,37 angenommen, woraus der Werth der Constante $m = \frac{T}{K}$ 0,94 folgt, und der kleinste Krümmungshalbmesser = 0,68 Pariser Linien. Die grofsen Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung in den letzten Werthen von x erklären sich daraus, dafs für solche Werthe eine kleine Abweichung in der gemessenen Erhebung schon eine sehr bedeutende Veränderung von x bedingt.

Scheiben von Buxbaum, Thonschiefer und Glas gaben ganz gleiche Resultate, wie die Messingscheibe.

Hagen suchte auch die aufwärts- und abwärtsgekrümmte Oberfläche in fester Form dadurch zu erhalten, dafs er geschmolzenes Zinn gegen eine verzinnte und unverzinnte senkrecht stehende Blechscheibe gofs. Er erhielt jedoch nur die erste Art der Oberfläche in befriedigender Regelmäfsigkeit.

Die Form der Oberfläche, welche sich zwischen zwei parallelen, senkrecht stehenden Platten bildet, ist durch Rechnung nicht leicht herzuleiten. Die Rechnung gestaltet sich einfacher, wenn man nur auf die Erhebung der Flüssigkeit im Scheitel der

Curve und an der Wand Rücksicht nimmt, bezeichnet man die erste Höhe mit h, die zweite mit h', den Abstand beider Platten mit 2a und setzt:

$$1 - \frac{h^2}{h'^2} = \mu,$$

so hat man: $\frac{a}{h} = \frac{1}{2\sqrt{1-\mu}} \left\{ \mu + c_1 \cdot \mu^2 + c_2 \cdot \mu^3 + .. \right\}$

und: $\sqrt{\frac{a}{m}} = \frac{a}{h} \sqrt{\frac{2(1-\mu)}{\mu}}$

wo

log	log	log	log
$c_1 = 9{,}59406$	$c_6 = 9{,}01337$	$c_{11} = 8{,}77523$	$c_{16} = 8{,}62241$
$c_2 = 9{,}39794$	$c_7 = 8{,}95409$	$c_{12} = 8{,}74006$	$c_{17} = 9{,}59740$
$c_3 = 9{,}26500$	$c_8 = 8{,}90200$	$c_{13} = 8{,}70752$	$c_{18} = 8{,}57378$
$c_4 = 9{,}16385$	$c_9 = 8{,}85549$	$c_{14} = 8{,}67726$	$c_{19} = 8{,}55133$
$c_5 = 9{,}08205$	$c_{10} = 8{,}81352$	$c_{15} = 8{,}64896.$	

Es läfst sich hiernach eine Tafel berechnen, aus welcher, nachdem μ experimentell bestimmt ist, oder wenn man a und h gemessen hat, die Constante m abgeleitet werden kann *).

Um Messungen mit den Resultaten der Rechnungen zu vergleichen, galt es vor Allem, die beiden Platten in einem genau zu bestimmenden Abstand von einander zu bringen. Es geschah diefs dadurch, dafs eine dritte Messingplatte, mit genau parallel abgedrehten und mattgeschliffenen Flächen eingeschaltet wurde, so dafs sie noch $\frac{1}{2}$ Zoll tief unter dem Spiegel des Wassers blieb. Die Dicke der eingeschobenen Platte wurde wiederholt mittelst der Stahlspitze und des oben beschriebenen Apparates gemessen und $= 1{,}245$ Par. Lin. gefunden, so dafs $a = 0{,}6225$. — Die Bestimmung der Höhe, in welcher die Nadelspitze die Flüssigkeit in der Mitte zwischen den beiden Platten berührte, konnte mit grofser Genauigkeit geschehen. Das Bild, welches

*) Diese Tafel findet man Pogg. Ann. Bd. LXVII S. 170.

bei Annäherung der Nadel in dem gekrümmten Spiegel erschien, war nur dann gerade, wenn die Nadel genau in der Mitte stand. — Vor und nach jeder solchen Messung wurde die Wand abgeschoben und die Nadel mit dem allgemeinen Horizont in Berührung gebracht. Die Platten wurden vor jedem Versuch mit einem Pinsel benetzt; jede Unregelmäfsigkeit der Erhebung gab sich in einer Verzerrung der spiegelnden Oberfläche sehr deutlich zu erkennen, und die Erhebungen der Flüssigkeit an der Wand h′ konnten somit ebenfalls genau gemessen werden.

Ein auffallender Unterschied gab sich in der Erhebung der Flüssigkeit kund, je nachdem die Oberfläche des Wassers ganz frisch war, oder schon längere Zeit bestanden hatte. Die Erhebung verminderte sich desto mehr, je älter die Oberfläche wurde, und diese Verminderung dauerte nicht nur Stunden, sondern Tage lang fort. Eine andere Erscheinung läfst diese Veränderung der Oberfläche ebenfalls erkennen. Ein Oeltropfen verbreitet sich auf einer frischen Oberfläche sehr rasch, und sogleich ist das irisirende Farbenspiel auf der ganzen Oberfläche wahrzunehmen, während diese Erscheinung nur sehr langsam eintritt, wenn das Wasser Stunden oder Tage lang unbewegt dagestanden, wenn auch durch eine Glasplatte vollkommen gegen Staub geschützt.

Die Beobachtungen ergaben bei Benutzung von Messingscheiben:

1) bei destillirtem Wasser

	h	h′	h′ berechnet	m berechnet
bei frischer Oberfläche	1,77	2,38	2,34	1,179
nach zwei Stunden	1,71	2,29	2,28	1,174
2) bei Brunnenwasser	1,58	2,155	2,15	1,06
nach einer Stunde	1,53	2,085	2,10	1,03.

Um die gröfste Erhebung bei ganz frischer Oberfläche zu erhalten, genügte es nicht, frisches Wasser zuzugiefsen, indem die Theile, welche vorher die Oberfläche bildeten, wahrscheinlich

jedesmal wieder herauftraten, sondern man mufste die oberste Wasserschichte mehrmals mit Löschpapier wegnehmen. Man erhielt auf diesem Wege nach und nach bei destillirtem Wasser

h	m	bei Brunnenwasser h	m
1,61	1,08	1,69	1,13
1,77	1,18	1,85	1,23
2,00	1,32	1,95	1,29
2,14	1,42	2,02	1,33
2,18	1,44	2,09	1,38
2,24	1,48	2,17	1,41
2,24	1,48	2,17	1,43
2,27	1,50	2,18	1,44
		2,20	1,45
		2,23	1,48.

Was die Hebung oder Senkung von Flüssigkeiten in engen cylindrischen Röhren betrifft, so giebt Poisson folgende Formel für den Zusammenhang der Weite 2a der Röhre und der Erhebung h in der Röhrenaxe :

$$h = \frac{2m}{a} - \frac{a}{3} + \frac{a^3}{6m} (\log 4 - 1),$$

wo m die schon mehrfach gebrauchte Constante ist. Hagen entwickelt zu dem gleichen Zweck und unter der Voraussetzung, dafs die Oberfläche die eines Umdrehungsellipsoides sey, die Näherungsformel :

$$m = \frac{a\,h}{2} - \frac{a^2}{4} + \frac{7\,a^3}{32\,h.}$$

Obschon die Messung der Erhebung in einer Capillarröhre weit weniger scharf auszuführen ist, als in den bereits betrachteten Fällen, so kommen doch die Ungenauigkeiten der Messung gar nicht in Betracht gegen die Unregelmäfsigkeit, womit die Erscheinung selbst in diesem Falle auftritt und die sich nicht selten auf eine ganze Linie beläuft, und durch einen Mangel an

Beweglichkeit der Säule, sowie durch die Veränderung der Beschaffenheit der Oberfläche hervorgebracht wird.

Die Messung der Röhrenweiten geschah durch Wiegen eines Quecksilberfadens, der eine bestimmte Länge einnahm, die Messung der Erhebung an einem seitwärts aufgestellten Mafsstabe, der unten mit einer Stahlspitze den Flüssigkeitshorizont berührte. Man erhielt die folgenden Werthe :

Röhre	a	h im Mittel	m nach Poiss.	m' nach Hagen
B	0,336	8,50	1,447	1,455
C	0,413	6,87	1,445	1,458
D	0,546	5,17	1,45)	1,478
E	0,647	4,28	1,450	1,473
F	0,751	3,72	1,483	1,512
G	0,765	3,59	1,462	1,494.

Der mittlere Werth von m nach der Formel von Poisson ist 1,458, wie ihn auch die Beobachtungen zwischen parallelen Scheiben gegeben hatten. — Wie oben angegeben wurde, wird die Festigkeit, womit 1 pariser Linie einer Wasseroberfläche dem Zerreifsen widersteht, ausgedrückt durch :

$$T = \frac{m}{K},$$

wo m die obige Constante, K das Gewicht einer Kubiklinie Wasser bedeutet; legt man den Werth von m, wie er bei frischer Oberfläche und bei 8° Reaumur gefunden wird, zu Grunde, so findet man T = 0,27 Gran; bei weniger frischer Oberfläche ist die Festigkeit geringer und sie sinkt bis auf T = 0,16 Gran.

Hagen prüfte dieses Resultat an langsam abfallenden Wassertropfen. Die Oberfläche, die hierbei zerrissen wird, läfst sich mit grofser Annäherung bestimmen. Das Gewicht des Tropfens ist die Kraft, welche das Zerreifsen bewirkt. — Hagen liefs die Tropfen von messingenen Röhren oder kreisförmigen Scheibchen abfallen, die an der Oeffnung eines Halses befestigt waren, so dafs man den Zufluſs des Wassers willkürlich verstärken oder

schwächen konnte. Mit jeder Scheibe wurden drei Versuche gemacht, in welchen die Tropfen im Zwischenraum 1) von 1,5 Sekunden, 2) von einer Sekunde, 3) von $\frac{2}{3}$ Sekunden abfielen. Der Tropfen bestand vor dem Abreifsen aus einer Halbkugel und einem Cylinder, und der Durchmesser des Cylinders stimmte, so weit man es beurtheilen konnte, mit dem der Scheibe oder der Röhre überein.

Die Tropfen wurden zu 50 — 100 in einer sehr dünnen gläsernen Schale aufgefangen und gewogen. Die *Gewichte* der Tropfen waren :

		Durchmesser	1.	2.	3.
Röhre	A	0,62	0,406	0,413	0,422
Scheibe	B	0,88	0,569	0,577	0,585
„	C	1,20	0,731	0,745	0,760
„	D	1,70	1,000	1,018	1,025
„	E	2,42	1,227	1,261	1,333

und hieraus die Festigkeit nach der Formel :

$$T = \frac{G}{2 r \pi}$$

	1.	2.	3.
A	0,208	0,212	0,217
B	0,206	0,209	0,212
C	0,194	0,198	0,202
D	0,187	0,191	0,192
E	0,182	0,188	0,198.

Die für T gefundenen Werthe liegen sämmtlich zwischen den aus der ersten Bestimmungsart gefundenen Grenzen; allein die Werthe in der vorstehenden Tabelle zeigen so regelmäfsige Abweichung voneinander, dafs eine constante Fehlerquelle zu vermuthen war. Hagen glaubt diefs darin gefunden zu haben, dafs jedesmal beim Abreifsen ein gewisser Theil des Tropfens zurückbleibt, und nach einer defshalb angebrachten Correction berechnet sich aus den Versuchen der Werth T = 0,20254.

T. Donny, Cohäsion von Flüssigkeiten und ihre Adhärenz an feste Körper*).

— —

Als Donny die sehr schwachen Spannungen, die im Vacuum der von ihm verfertigten Luftpumpe noch zurückbleiben, mit einem Schwefelsäuremanometer zu messen gedachte, fand er zu seiner Verwunderung, dafs, nachdem die Schwefelsäure des Manometers vollständig von absorbirter Luft befreit und in der Luftpumpe fast völliges Vacuum hergestellt war, dennoch die Schwefelsäure im verschlossenen Schenkel des Manometers nicht sank, sondern eine Säule von etwa 133 Millim. Höhe ohne Gegengewicht schweben blieb.

Da jede andere Ursache ausgeschlossen war, so konnte diese Erscheinung nur der Adhärenz der Schwefelsäure an die Röhre und der Cohäsion derselben in ihrem Innern zugeschrieben werden. — Durch die bekannten Versuche über die Cohäsion von Flüssigkeiten, bei welchen eine ebene und benetzte Platte vom Spiegel der Flüssigkeit durch an einer Wage aufgelegte Gegengewichte abgerissen werden, konnten die wahren Werthe des Zusammenhangs der Flüssigkeiten nicht gemessen werden, es mufsten sich vielmehr viel zu geringe Werthe ergeben. Donny überzeugte sich hiervon, indem er eine Glasplatte durch drei Stellschrauben vollkommen horizontal richtete, dann mit Wasser in Berührung brachte, dessen Spiegel durch eine Stellschraube, welche auf das Gefäfs wirkte, allmälig von der Platte entfernt werden konnte. Donny bemerkte, wie die Berührungsfläche zwischen Glas und Wasser sich immer mehr nach Innen zusammenzog, bis sie kurz vor dem Abreifsen auf einen ganz

*) Pogg. Annal. Bd. LXVII S. 562 und Annal. de Chim. et de Phys. Février 1846.

kleinen Raum zusammengeschwunden war. Donny bediente sich nun eines Schwefelsäuremanometers, worin der Höhenunterschied der Säure im geschlossenen und offenen Schenkel 1,255 Meter betrug. Die Luftblasen, welche sich anfangs beim Evacuiren aus der Säure absonderten, wurden durch Umkehren des Manometers herausgelassen; und nachdem die Säure vollständig luftfrei geworden und der Druck nach dem Evacuiren höchstens noch eine Säule des Säuremanometers von 5 Millim. betrug, blieb dessenungeachtet die ganze Säule von 1255 Millim. im Manometer hängen.

Eine gröfsere Luftblase verursacht ein augenblickliches Sinken der Säule, weil nur die Reibung der unter der Blase befindlichen Säule an der übrigen Flüssigkeit, sowie Capillarwirkung dem Sinken entgegenstehen könnte. Letztere kann sich aber nur dann äufsern, wenn die Luftblase klein genug und die Capillarhöhe noch nicht überschritten ist.

Zwei gleiche Glasröhren, jede von 1 Meter Länge, wurden zum Theil mit Wasser gefüllt und an beiden Enden geschlossen. In der einen Röhre war der Raum, den das Wasser frei liefs, mit Luft gefüllt und das Wasser lufthaltig; das Wasser in der anderen Röhre war, ehe diese geschlossen wurde, sorgfältig ausgekocht und alle Luft entfernt worden, so dafs der letztere Apparat einen Wasserhammer darstellte. — Ein leiser Schlag auf die lufthaltige Röhre trennte die Wassersäule, die dann wieder mit einem starken Geräusch zusammenschlug, welches deutlich anzeigte, dafs ein leerer Raum entstanden war. Das Wasser in der luftfreien Röhre konnte auch durch sehr starke Schläge nicht getrennt werden. — Die zu den Stöfsen angewendete Kraft war daher einerseits gröfser, als der Druck einer Atmosphäre, denn dieser mufste überwunden werden, wenn die Wassersäule sich trennen sollte, andererseits aber war jene Kraft kleiner, als der Zusammenhang des luftfreien Wassers,

denn dieser ward nicht überwunden. Dieser Zusammenhang ist also grösser als der Druck einer Atmosphäre.

Man weifs, dafs gewöhnliches lufthaltiges Wasser bei 100° oder bei einer wenig höheren Temperatur siedet, wo dann mit der Dampfbildung die Cohäsion der Flüssigkeit an vielen Punkten unterbrochen wird. Um zu untersuchen, in wie weit ganz luftfreies Wasser, in welchem der Zusammenhang weit stärker ist, der Einwirkung der Hitze widerstehen könne, bediente sich Donny einer Wförmig gekrümmten Röhre, deren aus den beiden ersten Schenkeln bestehende Krümmung übrigens bedeutend kürzer war, als die zweite. Die beiden kurzen und der daranstofsende längere Schenkel waren mit vollständig luftfreiem Wasser gefüllt; der Apparat ist am Ende des längeren Schenkels in eine Kugel erweitert und beiderseits geschlossen. Wurde das Wasser in den beiden kürzeren Schenkeln erwärmt, so konnte sich die höhere Temperatur nicht durch Strömung zu der Flüssigkeit im längeren Schenkel verbreiten, die Dampfspannung der Kugel entsprach also fortwährend der Temperatur der umgebenden Luft.

Die kürzeren Schenkel wurden nun nacheinander in vier Chlorcalciumlösungen getaucht, die auf ihren Siedetemperaturen von 113°, 121°, 128° und 132° erhalten wurden. Erst zeigte sich nicht die geringste Spur von Sieden in dem luftfreien Wasser und erst, nachdem die Temperatur der letzten Lösung, die sich durch Verdampfung rasch concentrirte, auf 138° C. gestiegen war, verwandelte sich das Wasser augenblicklich in Dampf und trieb die übrige Flüssigkeit mit grofser Gewalt in die Kugel. — Man kann annehmen, dafs noch bei 135° C. die Cohäsion der Flüssigkeit der Einwirkung der Wärme widerstand, und da bei dieser Temperatur gewöhnliches Wasser selbst noch unter dem Druck von drei Atmosphären siedet, so mufs man schliefsen, dafs der Zusammenhang des luftfreien Wassers noch stärker ist,

als der Druck von drei Atmosphären oder einer Wassersäule von 30 Meter Höhe.

Um jeden Zweifel darüber zu beseitigen, dafs etwa die Form des Gefäfses von Einflufs auf das oben angeführte Resultat hätte seyn können, brachte Donny in einen ganz ähnlichen Apparat, bei welchem nur der letzte der beiden längeren Schenkel noch bedeutend erhöht und oben offen war, lufthaltiges Wasser, dessen Dämpfe durch in den längeren Schenkel aufgegossenes Quecksilber beliebigen Druckkräften ausgesetzt werden konnte. Es wurden nach und nach die Druckkräfte von 1,5, von 2, 2,5 und 3 Atmosphären gegeben und die kürzeren Schenkel entsprechend in die Bäder von 113°, 121°, 128° und 135° gebracht. Nach einer halben Minute schon trat jedesmal das Sieden ein.

Das *Aufstofsen* siedender Flüssigkeiten ist hiernach zu betrachten als eine plötzliche, stellenweise Ueberwindung der Cohäsion der Flüssigkeit, verbunden mit reichlicher Dampfbildung. Anfangs siedet eine Flüssigkeit ruhig, bis der gröfste Theil der Luft, den sie aufgelöst enthielt, durch die Hitze ausgetrieben ist. Hierauf erhöht sich die Temperatur in Folge des gesteigerten Zusammenhangs an einzelnen Stellen, bis dieser aufgehoben wird, dann sinkt die Temperatur auf 100° herab, indem der ganze Wärmeüberschufs zu Dampfbildung verwendet wird. — Donny hält es für sehr wahrscheinlich, dafs viele Explosionen von Dampfkesseln auf einer plötzlichen Zerreifsung der Wassermasse und darauf allzureichlich eintretender Dampfentwickelung beruhen und schlägt vor, die Gefahr dadurch zu beseitigen, dafs man das Wasser stets mit Luft gesättigt erhält. — Ein Wasserhammer wurde an seinem oberen Theile in eine lange feine Spitze ausgezogen, diese geöffnet und einige Centimeter unter einen Quecksilberspiegel gebracht, darauf das Wasser erhitzt. Es erfolgten unter diesen Umständen, unter welchen der schwache Quecksilberverschlufs wie ein Sicherheitsventil am Dampfkessel wirkte, eine Reihe von immer heftiger werdenden Aufstöfsen,

bis endlich eine vollständige Explosion den Apparat zertrümmerte. — Auch das Zerplatzen offener Abdampfkessel konnte auf diese Weise nachgeahmt werden. Ein Wasserhammer, der so vollständig wie möglich von Luft befreit worden, wurde einige Minuten in siedendes Wasser getaucht, damit sein leerer Theil sich mit Dampf von gleicher Spannung mit der äufseren Luft füllte. Alsdann wurde die Röhre durchschnitten und der untere Theil in einer Weingeistlampe rasch erhitzt. Nach einigen Sekunden erfolgte eine heftige Explosion.

Donny schliefst aus allem diesem : 1) dafs der Zusammenhang der Flüssigkeiten keineswegs so klein sey, wie man seither angenommen und wie die oben beschriebenen Plattenversuche zu ergeben scheinen;

2) dafs der Siedepunkt nicht als der Wärmegrad definirt werden könne, bei welchem die Spannung der Dämpfe dem äufseren Druck gleich werde; dafs das Sieden bei dieser Temperatur nur an den Punkten erfolge, wo der Zusammenhang der Flüssigkeit bereits durch dazwischen gelagerte Luft auf eine unmerkliche Gröfse herabgebracht sey, dafs von solchen Punkten das Sieden stets ausgehe, indem hier eine rasche Verdampfung, wie an freier Oberfläche eintrete, und die entwickelten Dampfströme von hieraus die Flüssigkeit durchstreichen. In dem Mafs, als man eine Flüssigkeit von den darin enthaltenen Gasen befreie, werde das Sieden immer schwieriger, es trete bei immer höherer Temperatur ein, es lasse sich jetzt noch nicht bestimmen, was eintreten würde, wenn man die Flüssigkeit in den Zustand vollkommener Reinheit versetzen könne.

Ueber Endosmose unter Einwirkung des electrischen Stromes *).

Wenn zwei Flüssigkeiten, die sich chemisch anziehen, durch eine gröfsere Scheidewand getrennt sind, die von ihnen in verschiedenem Grade benetzt wird, so fliefsen zwar beide, indem sie die poröse Scheidewand durchdringen, zu einander über, jedoch so, dafs auf der Seite derjenigen Flüssigkeit, welche die Scheidewand besser benetzt, die Masse überhaupt sich vermindert, dagegen auf der andern sich vermehrt. — Weingeist und Wasser, wenn sie durch thierische Blase getrennt sind, zeigen diese Erscheinung in besonders hohem Grade.

Taucht man in zwei Flüssigkeiten, die durch Blase, Pergament oder unglasirtes Porcellan geschieden sind, die Polenden einer galvanischen Kette, so bemerkt man die oben beschriebene *Endosmose* auch dann, wenn beide Flüssigkeiten keine chemische Anziehung auf einander äufsern. Ja es kann, wie Porrett im Jahr 1816 beobachtet hat, der Flüssigkeitsstrom, welcher mit dem electrischen Strome geht, dem Laufe der gewöhnlichen Endosmose gerade entgegengesetzt seyn, so dafs die letztere durch die electrische Endosmose ganz aufgehoben oder verdeckt wird.

Um die näheren Umstände dieser Erscheinungen auszumitteln, hat Napier eine Reihe von Versuchen angestellt, deren einige hier mitgetheilt werden sollen.

Im Allgemeinen folgt die Endosmose dem positiven Strome, d. h. die Flüssigkeit geht aus der Zelle, in welche der positive Pol taucht, in diejenige des negativen Polendes über, weit seltener findet eine Endosmose in umgekehrter Richtung Statt. Es besteht

*) Napier, im Philos. Magaz. Juli 1846 p. 10.

die Endosmose theils in einem Ueberströmen von Wasser, und durch diese Art der Endosmose wird hauptsächlich das Volum in der einen Zelle vermehrt, in der andern vermindert, theils in einem Uebergang von Salzen und Säuren; ein solches kann Statt-finden bis zur vollständigen Erschöpfung der einen Zelle an Salz oder Säure, ohne dafs eine merkliche Volumveränderung damit verbunden wäre. Napier nennt die erste Art der Endosmose vorzugsweise die *mefsbare.*

In 20 Unzen Wasser wurden 500 Gran Kupfervitriol aufgelöst, welche 127 Gran metallisches Kupfer enthielten, und damit die positive Zelle gefüllt, eine gleiche Lösung ward in die negative Zelle gebracht und in beiden Zellen tauchten die vorhergewogenen Kupferelectroden einer Wollaston'schen Batterie von 9 Paaren. In 64 Stunden war die negative Zelle vollständig von Kupfervitriol frei; die positive Electrode hatte 257 Gran verloren, die negative 250 Gran gewonnen; die positive Lösung hatte dem Mafse nach 6 Unzen verloren, die negative 4 Unzen gewonnen. Die positive Lösung gab abgedampft und krystallisirt 905 Gran Kupfervitriol; die fehlenden 95 Gran waren in die poröse Wand eingedrungen. Da an der negativen sich fast doppelt so viel Kupfer absetzte, als vorher in der Flüssigkeit der negativen Zelle vorhanden war, so war eine gleiche Quantität aus einer Zelle in die andere übergeführt worden.

Um zu entscheiden, ob diese Ueberführung als Endosmose, oder als ein Effect der Elektrolyse zu betrachten sey, ward die negative Zelle mit einer verdünnten Lösung von kaustischem Kali, die positive mit Kupfervitriollösung gefällt. Es entwickelte sich Gas an der negativen Electrode, und in kurzer Zeit war die poröse Scheidewand den Electroden gegenüber dergestalt mit Kupferoxyd beschlagen, dafs, wenn der electrische Strom seinen Fortgang nehmen sollte, eine kräftigere Batterie angewendet werden mufste. Nach zwölf Stunden ward das Kupferoxyd an der Scheidewand und dem Boden der positiven Zelle

Zelle sorgfältig gesammelt, gewaschen und getrocknet, es wog 7,3 Gran. Das Kali der negativen Zelle ward mit Salzsäure gesättigt, dann Chlorbarium zugesetzt; es fielen 26 Gran schwefelsaurer Baryt nieder, welche 9 Gran Schwefelsäure entsprachen. Das Kupfer war demnach von der positiven in die negative Zelle als schwefelsaures Kupfer übergegangen, also nicht durch Electrolyse.

Zunächst wurden nun zwei Salze von der Art angewendet, dafs, wenn das der positiven Zelle in die negative durch Endosmose überginge, es aufgelöst bliebe, dagegen bei electrolytischem Uebergang die Basis als unlösliches Oxyd niederfallen mufste.

Die negative Zelle ward demgemäfs mit einer Lösung von kaustischem Kali, die positive mit Kupfercyanid und Cyankalium, letzteres im Ueberschusse, gefüllt. Während acht Stunden entwickelte sich Gas an der negativen Elektrode, ohne dafs sich Kupferoxyd gebildet hätte. Die Lösung der negativen Zelle enthielt Kupfercyanid und Cyankalium. Das erstere gab 7,5 Gran metallisches Kupfer; Kupfer- und Kalisalz waren also durch Endosmose übergeführt worden. Die Doppelcyanide von Kalium und Silber, Kalium und Gold gaben die gleichen Resultate.

Es wurde an die Stelle des kaustischen Kalis Salpetersäure in die negative Zelle gefüllt, während die positive nacheinander die erwähnten Doppelcyanide enthielt. Die Resultate mufsten sich hier umkehren, Niederschlag im Fall der Endosmose, Lösung im Falle der Electrolyse.

Bei jedem Versuche beschlug sich die Zellenwand gegenüber der negativen Elektrode mit dem Cyanide des Metalls, welches sich anhäufte und auf den Boden der Zelle fiel. Die Säure der negativen Zelle schmeckte am Ende des Versuchs stark nach Blausäure und enthielt viel salpetersaures Kali; also auch in diesem Falle fand nur Endosmose Statt.

Der nächste Versuch hatte den Zweck, zu bestimmen, ob ein Theil des Kalis aus dem Kalisalz durch Electrolyse über-

geführt worden sey. Es wurden zwei poröse Gefäfse, das eine mit Cyankalium, das andere mit verdünnter Salpetersäure gefüllt und beide in ein Glasgefäfs gesetzt, welches eine Lösung von salpetersaurem Silber enthielt. Die positive Elektrode tauchte in das Cyankalium, die negative in die Salpetersäure. Das Cyankalium, welches aus der positiven Zelle in die Silberlösung in dem Glasgefäfse überging, ward zersetzt, es bildete sich Cyansilber und Salpeter. Nach zwölf Stunden ward das gebildete Cyansilber gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, es wog 65,6 Gran. Die übrige Silberlösung ward mit Salzsäure gefällt und die abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft; man erhielt 28 Gran Salpeter, 4 Gran weniger, als dem erhaltenen Cyansilber entsprach. Indessen enthielt die Salpetersäure in der negativen Zelle auch etwas Salpeter und Silber.

Aus diesen und ähnlichen Versuchen zieht Napier den allgemeinen Schlufs, dafs keine *Basis* eines Electrolyten durch electrische Zersetzung übergeführt wird, dafs vielmehr die *Salze* durch Endosmose übergehen und dafs die Stärke der Endosmose mit der besonderen Beschaffenheit der porösen Scheidewand, der Stärke des electrischen Stromes etc. wechselt.

Die folgenden Versuche zeigen, dafs *Säuren*, insbesondere Salzsäure, weit weniger der Endosmose unterliegen, als Lösungen von Salzen. 960 Gran Kupfervitriol in 20 Unzen Wasser gelöst, füllten die negative Zelle, während die positive eine verdünnte Salzsäurelösung enthielt. Eine Batterie von zwölf Paaren blieb 24 Stunden in Wirkung, und man fand dann, dafs die negative Electrode 178 Gran schwerer geworden, und es fanden sich noch 463 Gran Kupfervitriol in der negativen Zelle, so dafs also 172 Gran übergeführt worden waren. Salpetersaures Silber gab in der Lösung nur eine äufserst schwache Trübung. Diese Lösung hatte dem Mafs nach um 2½ Unzen zugenommen.

Während in allen bis jetzt beschriebenen Versuchen Electrolyse und Endosmose vereinigt vorkam, bieten die folgenden

ein fast ausschliefsliches Auftreten der Endosmose dar. Ein poröses Gefäfs mit destillirtem Wasser gefüllt, diente als negative Zelle, ein zweites, mit verdünnter Salzsäure gefüllt, als positive Zelle, beide wurden in ein Glasgefäfs gestellt, welches eine abgemessene Menge destillirten Wassers enthielt und ein Strom von neun Paaren wirkte 16 Stunden lang durch Platinelectroden. Nur gegen das Ende zeigte sich eine schwache Gasentwickelung. Die positive Zelle hatte $^1/_8$ Unze verloren, das Wasser im Glasgefäfs war schwach sauer und hatte dem Mafs nach $1^1/_2$ Unzen verloren, die negative Zelle hatte $1^1/_2$ Unzen gewonnen und zeigte nicht die geringste Spur von Säure. — Als in einem anderen Versuche die positive und negative Zelle mit einander vertauscht wurden, trat Endosmose nur zwischen den Wasserzellen ein, die der Säurelösung in der negativen Zelle blieb ungeändert.

Um den Einflufs der Stärke der Batterie zu prüfen, dienten die folgenden Versuche. Beide Zellen enthielten 100 Gran Kupfervitriol in 3 Unzen Wasser gelöst, tauchten in dieselbe Kupferelectroden, und der Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis die negative Zelle vollkommen erschöpft war. Es ergab sich :

Anzahl der Paare	Dauer in Stunden	Zunahme d. negat. Electrode. Gran.	Uebergeführtes Salz. Gran.	Zun. d. negat. Lösung im Volum. Unzen.
1	41	29	8,5	1
2	19	32	16	$^5/_8$
4	12	35,6	27,5	$^1/_2$
6	7	39	36	$^3/_8$.

In einer zweiten Versuchsreihe waren beide Zellen mit destillirtem Wasser gefüllt, und es wurden Platinelectroden angewendet; jeder Versuch dauerte 30 Stunden. Es ergab sich eine Zunahme der negativen Zelle an Volum, wie folgt :

Anzahl der Paare	1	2	4	6	9
Zunahme an Volum in Unzen	$^3/_4$	$^3/_4$	$^7/_8$	$1^1/_8$	$1^3/_8$.

Napier stellte aufser den hier mitgetheilten Versuchen noch eine grofse Menge anderer an, bei welchen er stets zwei poröse Gefäfse, welche als positive und negative Zelle dienten, in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Gefäfs eintauchte und die beiden Zellen mit Kupfervitriol, Wasser, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Cyankalium füllte. Die Gesammtheit dieser Versuche führte zu den folgenden Schlüssen :

1) Der Strom der positiven Electricität, welcher durch eine Flüssigkeit geht, ist immer von einem Strome der Flüssigkeit selbst begleitet.

2) Wenn die Flüssigkeit ein Salz oder eine Säure enthält, welche der Zersetzung unterliegt, so ist der Strom der Endosmose vorzugsweise oder ganz auf das Salz, oder die Säure beschränkt und die Volumina der Flüssigkeiten in den verschiedenen Zellen ändern sich dann wenig.

3) Wenn die Electricitätsmenge, welche eine Säule liefert, so grofs ist, dafs sie nicht ganz von dem Salz oder der Säure geleitet werden kann, so nimmt der Ueberschufs, welcher durch das Wasser geht, dieses mit und die Volumina erleiden merkliche Aenderungen. Ist kein Salz oder keine Säure in der Flüssigkeit enthalten, so tritt der letzterwähnte Effect allein ein, daher ist die Endesmose in reinem Wasser am stärksten, selbst bei Strömen, die eine fast unmerkliche zersetzende Kraft äufsern.

Ueber Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

1) Holtzmann hat in einer besonderen Schrift eine theoretische Ableitung der Formel gegeben, welche Roche früher für den Zusammenhang der Spannkräfte des Wasserdampfes mit der Temperatur aufstellte und hat die Constanten neu bestimmt. Das Resultat :

$$\log p = 0{,}656 + \frac{7{,}4804 \cdot t}{236{,}22 + t}$$

wurde bereits in einem früheren Berichte *) mitgetheilt. Regnault bestreitet die Anwendbarkeit dieser Formel, die übrigens seine Versuche, sowie die von Magnus, sehr gut wiedergiebt, aus zwei Gründen. Einmal werde nach derselben für $t = -336{,}°22$ die Spannkraft Null und für noch tiefer gelegene Temperaturen gebe die Formel negative Spannkräfte, sodann habe die Curve der Spannkräfte, die jener Formel entspricht, für $t = 1700°$ einen Wendepunkt und nähere sich von da an einer Asymptote.

Holtzmann bemerkt zu diesen Einwänden **), dafs bei $-336{,}°22$ eine Grenze der Verdunstung der Wasserdämpfe angenommen werden müsse, wie eine solche nach Faraday für Quecksilber wirklich nachgewiesen ist, dafs also die Formel über diesen Punkt hinaus nicht anwendbar sey. Ebenso sey die Grenze der Anwendbarkeit in höheren Temperaturen durch den Punkt 540° gegeben, weil die latente Wärme sammt der fühlbaren immer nur 540° beträgt, wenn man vom Siedepunkt an rechnet, so dafs also über 540° von Dämpfen im Maximum der Spannkraft nach dem jetzigen Stande unsers Wissens nicht mehr die Rede seyn kann.

2) Regnault, dessen Messungen der Spannkräfte des Wasserdampfes sich durch ihre Uebereinstimmung einerseits mit den Resultaten des Hrn. Magnus, andererseits mit den Siedepunktsbestimmungen in grofsen Höhen, welche bereits mitgetheilt wurden, eine hinreichende Bestätigung ihrer Genauigkeit erhalten haben, giebt ***) die Einrichtung eines thermometrischen Höhenmessers an, der, wie er glaubt, wegen seiner leichten Tragbarkeit,

---

*) Diese Annal. Bd. LVI S. 161.

**) Pogg. Annal. Bd. LVII S. 382.

***) Ebendaselbst S. 387.

für den Reisenden in schwierigem Terrain besondere Vorzüge vor dem Barometer haben und ihm gestatten soll, in wenigen Minuten sehr genaue Resultate zu liefern.

Der Apparat besteht aus mehreren Messingröhren, die wie an einem Fernrohr in einander geschoben werden können. Die untere dient als Kessel und hat 30 Millim. Durchmesser. Sie schraubt sich an eine weitere Hülle, an welche mittelst eines Bajonettschlüssels eine kleine Weingeistlampe befestigt wird. Um der Luft Zutritt zur Flamme zu gestatten, sind an der Hülle seitwärts Oeffnungen angebracht, die zum Theil verschlossen werden können, wenn der Wind zu heftig weht. Die Höhe des Apparates ist, wenn er ganz ausgezogen, 35 Centimeter, ganz eingeschoben 15 Centimeter.

Man schüttet in den kleinen Kessel etwa 40 Kubikcentimeters gewöhnlichen Wassers und hängt das Thermometer mittelst eines Korks so auf, dafs sein Behälter 2 — 3 Centimeter über dem Wasser schwebt und das Ende der Quecksilbersäule während des Siedens oben aus der Messingröhre hervorragt.

Das Thermometer kann eine Skala von willkürlichen, aber genau kalibrirten Abtheilungen enthalten und dann nach einem Normalthermometer graduirt werden, indem die Fehler wegen verschiedener Glasausdehnung hier, da das Thermometer höchstens zwischen 75° und 100° geht, zu keinen merklichen Irrthümern Veranlassung geben können.

Die folgende Tafel giebt die Barometerstände, welche den Siedepunkten zwischen 85° und 101° in Zwischenräumen von Zehntelgraden entsprechen und bei den thermometrischen Höhenmessungen gebraucht werden.

Grad.	Spannung.	Unterschied.	Grad.	Spannung.	Unterschied.	Grad.	Spannung.	Unterschied.	Grad.	Spannung.	Unterschied.
°	mm		°	mm		°	mm		°	mm	
85,0	433,04	1,71	89,0	505,76	1,94	93,0	588,41	2,20	97,0	682,03	2,49
85,1	434,75	1,71	89,1	507,70	1,95	93,1	590,61	2,21	97,1	684,52	2,50
85,2	436,46	1,71	89,2	509,65	1,95	93,2	592,82	2,22	97,2	687,02	2,51
85,3	438,17	1,72	89,3	511,60	1,96	83,3	595,04	2,22	97,3	689,53	2,51
85,4	439,89	1,73	89,4	513,56	1,97	93,4	597,26	2,23	97,4	692,04	2,52
85,5	441,62	1,73	89,5	515,53	1,97	93,5	599,49	2,23	97,5	694,56	2,52
85,6	443,35	1,74	89,6	317,50	1,98	93,6	601,72	2,25	97,6	697,08	2,53
85,7	445,09	1,75	89,7	519,48	1,98	93,7	603,97	2,25	97,7	699,61	2,54
85,8	445,84	1,75	80,8	521,46	1,99	93,8	606,22	2,26	97,8	702,15	2,55
85,9	448,59	1,75	89,9	523,45	2,00	93,9	608,48	2,26	97,9	704,70	2,56
86,0	450,34	1,76	90,0	525,45	2,01	94,0	610,74	2,27	98,0	707,26	2,56
86,1	452,10	1,77	90,1	527,45	2,02	94,1	613,01	2,28	98,1	709,82	2,57
86,2	453,87	1,77	90,2	529,46	2,02	94,2	615,29	2,29	98,2	712,39	2,58
86,3	455,64	1,78	90,3	531,48	2,03	94,3	617,58	2,29	98,3	714,97	2,59
86,4	457,42	1,79	90,4	533,50	2,04	94,4	619,87	2,30	98,4	717,56	2,59
86,5	459,21	1,79	90,5	535,53	2,04	94,5	622,17	2,31	98,5	720,15	2,60
86,6	461,00	1,80	90,6	537,57	2,05	94,6	624,48	2,31	98,6	722,75	2,60
86,7	462,80	1,80	90,7	539,61	2,06	94,7	626,79	2,32	98,7	725,35	2,61
86,8	464,60	1,81	90,8	541,66	2,06	94,8	629,11	2,33	98,8	727,96	2,62
86,9	466,41	1,81	90,9	543,72	2,07	94,9	631,44	2,34	98,9	730,58	2,63
87,0	468,22	1,82	91,0	545,78	2,07	95,0	633,78	2,34	99,0	733,21	2,64
87,1	470,04	1,83	91,1	547,85	2,08	95,1	636,12	2,35	99,1	735,85	2,65
87,2	471,87	1,83	91,2	549,92	2,09	95,2	638,47	2,36	99,2	738,50	2,66
87,3	473,70	1,84	91,3	552,00	2,10	95,3	640,83	2,36	99,3	841,16	2,67
87,4	475,54	1,84	91,4	545,09	2,10	95,4	643,19	2,38	99,4	743,83	2,67
87,5	477,38	1,85	91,5	566,19	2,10	95,5	645,57	2,38	99,5	746,50	2,68
87,6	479,23	1,85	91,6	558,29	2,12	95,6	647,95	2,39	99,6	740,18	2,69
87,7	481,08	1,86	91,7	560,39	2,12	95,7	650,34	2,39	99,7	751,87	2,70
87,8	482,94	1,87	91,8	562,51	2,13	95,8	652,73	2,40	99,8	754,57	2,71
87,9	484,81	1,88	91,9	564,63	2,13	95,9	655,13	2,41	99,9	757,28	2,72
88,0	486,69	1,88	92,0	566,76	2,14	96,0	657,54	2,41	100,0	760,00	2,73
88,1	488,57	1,88	92,1	568,89	2,15	96,1	659,95	2,42	100,1	762,73	2,73
88,2	490,45	1,89	92,2	571,03	2,16	96,2	662,37	2,43	100,2	765,46	2,74
88,3	492,34	1,90	92,3	573,18	2,16	96,3	664,80	2,44	100,3	768,20	2,75
88,4	494,24	1,91	92,4	575,34	2,17	96,4	667,24	2,45	100,4	771,95	2,76
88,5	496,15	1,91	92,5	577,50	2,17	96,5	669,69	2,46	100,5	773,71	2,77
88,6	498,06	1,92	92,6	579,67	2,18	96,6	672,14	2,46	100,6	776,48	2,78
88,7	499,98	1,92	92,7	581,84	2,19	96,7	674,60	2,47	100,7	779,26	2,78
88,8	501,90	1,92	92,8	584,02	2,10	96,8	677,07	2,48	100,8	782,04	2,79
88,9	503,82	1,94	92,9	586,21	2,20	96,9	679,55	2,48	100,9	784,83	2,80
89,0	505,76		93,0	588,41		97,0	682,03		101,0	787,63	

3) *Condensationshygrometer von Belli**). Im Bande LVI dieser Annalen S. 171 ist ein von Regnault verbessertes

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. 15. pag. 506.

Condensationshygrometer beschrieben worden, welches sich durch grofse Empfindlichkeit auszeichnet. Das folgende von Belli angegebene zeigt den hygrometrischen Zustand der Luft permanent, nicht für einen Augenblick an, ist übrigens nur für ständige Beobachtungen anwendbar.

Eine Eisenröhre, innen cylindrisch, aufsen sechsseitig prismatisch, ist auf drei aneinanderstofsenden Seitenflächen gut polirt und der Fufs, in welchen das Prisma endigt, ist mit vielen Furchen versehen, um der kalten Flüssigkeit, worein er getaucht wird, eine möglichst grofse Oberfläche darzubieten. — Der Fufs reicht in ein kupfernes Gefäfs, allerseits von zolldicken Korkplatten umgeben, welche ihrerseits von einer zweiten messingenen Kapsel eingeschlossen sind. Die Eisenröhre, durch dicke Korklage von jeder metallischen Berührung mit den Kapseln geschieden, wird durch eine Spitze gestützt, welche vom Boden des kupfernen Gefäfses nach einer Vertiefung im Boden der Eisenröhre hinaufreicht. Das kupferne Gefäfs wird mit zerstofsenem Eise und Wasser, oder einer Kältemischung gefüllt, in welche der Fufs der Eisenröhre taucht, der zum Schutz gegen Oxydation mit einem Zinkblatt umwickelt ist; auf dem unteren Theile der spiegelnden Fläche der Eisenröhre bildet sich ein Thauniederschlag, indem die Röhre eine Temperatursenkung erleidet, die von oben nach unten abnimmt. Die Eisenröhre wird mit so viel Quecksilber gefüllt, dafs sie gerade noch ein Thermometer zu fassen vermag. Das Thermometer wird so weit herabgesenkt, dafs sein Gefäfs sich in der Höhe der Thaugrenze befindet. Wenn man annehmen darf, dafs die Temperatur stationär geworden ist, liefst man das Thermometer ab, indem man vermeidet, den Apparat durch den Körper zu erwärmen, und man erhält auf diese Weise den Sättigungspunkt der Luft.

Es sind zwei kleine Correctionen nöthig, eine wegen des Druckes, den das in der Eisenröhre befindliche Quecksilber auf das eingetauchte Thermometergefäfs äufsert, eine andere wegen

der nach oben zunehmenden Temperatur des Quecksilbers in der Thermometerröhre. Beide Correctionen erstrecken sich indessen nicht über einige Hundertel Grade.

4) *Beziehungen zwischen den chemischen Aequivalenten und der Dampfdichte* *). Mariotte fand das erste einfache Gesetz, welchem die permanenten Gase gehorchen, nämlich dafs *die Dichte immer in gradem Verhältnisse zu dem Drucke steht*, welcher eine Gasmasse zusammenhält. Von Gay-Lussac rührt ein zweites Gesetz her, welches besagt, *dafs alle Gase für eine gleiche Temperaturzunahme sich um einen gleichen Theil des Rauminhaltes ausdehnen, welchen sie bei 0° hatten*, oder dafs der Ausdehnungscoefficient für alle Gase und alle Temperaturen derselbe sey. Derselbe Naturforscher fand ein drittes Gesetz, wonach die Gase sich nur *nach einfachen Raumverhältnissen chemisch verbinden.*

Die Arbeiten von Magnus und Regnault haben dargethan, dafs die Gleichheit der Ausdehnungscoefficienten nur *an der Grenze* wahr ist, wenn die Gase in höchst verdünntem (vollkommen luftförmigen) Zustande betrachtet werden, während bei gewöhnlicher Temperatur noch eine merkliche Verschiedenheit der Ausdehnungsverhältnisse Statt findet, und dasselbe namentlich für die dichteren Gase mit steigender Temperatur sich ändert.

Weiter hat Regnault neuerdings gefunden **), dafs auch das Mariottische Gesetz nicht in voller Strenge wahr ist, sondern dafs besonders dichtere Gase, z. B. Kohlensäure, unverkennbar davon in der Art abweichen, dafs sie bei halbem Druck nicht ganz den doppelten Rauminhalt einnehmen, um so weniger, je höher der Druck überhaupt ist.

Weit gröfser aber sind die Abweichungen von diesen beiden Gesetzen, welche an Dämpfen beobachtet werden, um so

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. ser. T. XVIII, p. 226.

**) Pogg. Annal. Bd. LXVII S. 534.

mehr, je näher sich dieselben am Punkte gröfster Dichte befinden. Was vorzüglich zur Untersuchung der Spannkraft der Dämpfe vieler organischen Flüssigkeiten aufforderte, war die Voraussetzung, das Gesetz der Verbindung nach einfachen Raumverhältnissen werde sich auch an tropfbarflüssigen und festen Körpern nachweisen lassen. Der berühmte Naturforscher, dem man dieses Gesetz verdankt, hatte zugefügt: „Es ist erlaubt zu vermuthen, dafs wenn Säuren und Alkalien in gasförmigem Zustande erhalten werden könnten, die Neutralisirung durch Verbindung gleicher Raumtheile Säure und Alkali erhalten würde.«

In der That hat sich diese Erwartung für eine gröfsere Anzahl chemischer Verbindungen bereits verwirklicht. Gelegentlich solcher Untersuchungen hat Bineau einige Resultate in Beziehung der Spannkraft des Essigsäure-, Ameisensäure- und Schwefelsäuredampfes erhalten, welche hier mitgetheilt werden sollen.

Der Apparat, dessen sich Bineau bediente, bestand aus einem Ballon, an welchen eine Röhre von 8 Decimeter Länge angeschmolzen war. Diese ward in senkrechter Stellung, der Ballon zu oberst, aufgestellt und reichte mit ihrem unteren Ende durch einen Kork in die Glocke einer Luftpumpe. War die Luft so weit als möglich verdünnt, so ward die Oeffnung der Röhre hinab in ein tiefes Gefäfs mit Quecksilber gesenkt, dann die Luft wieder zugelassen, das Quecksilber stieg zu einer Höhe, die der des Barometers um so mehr gleich kam, je verdünnter die Luft war. Der Apparat ward aus der Glocke der Luftpumpe herausgenommen, die Quecksilberhöhe mit der eines Barometers, welches in dasselbe Gefäfs tauchte, verglichen. Man liefs dann eine abgewogene Menge Flüssigkeit, immer weniger als hinreichend, den Ballon mit Dampf zu sättigen, in ein Glaskügelchen eingeschlossen, in dem Quecksilber bis zum Ballon aufsteigen und sorgte für dessen vollständige Verdampfung. Es wurde dann auf's Neue die Höhe des Quecksilberstandes, die

Temperatur und das Volum bestimmt, welches das Gemisch von Luft und Dampf einnahm. Das letztere war meist von dem der Luft allein so wenig verschieden, dafs man es als unveränderlich betrachten konnte.

Bezeichnet man dieses Volum mit V — die beobachtete Spannkraft der Luft mit f, die des Gemisches mit f' — die entsprechenden Temperaturen mit t und t', die scheinbare Ausdehnung der Raumeinheit Luft in Glas unter schwachem Druck (0,00363) mit a, die abgewogene Menge Flüssigkeit mit P, so ist die Dampfdichte ausgedrückt durch :

$$D = \frac{P}{17{,}1\,V\left(\frac{f'}{1+at'} - \frac{f}{1+a.t}\right)}$$

wenn ein Milligramm als Gewichtseinheit und der Millimeter als Längeneinheit angenommen wird.

Das Volum der Luft bei verschiedenen Versuchen blieb sich sehr nahe $= 5^{lit},52$; ebenso hat $\frac{f}{1+a.t}$ oder die Spannkraft der Luft bei 0° einen constanten Werth $= 10{,}64$. Die Gröfse $\frac{f'}{1+a.t'}$ mufste dagegen mit der Temperatur sich ändern, wenn der Dampf nicht den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgte.

Bineau fand für die Essigsäure, indem er 84 Milligr. Substanz anwandte :

Temperatur	$\frac{f'}{1+at'}$	$\frac{f'}{1+at'} - \frac{f}{1+at}$	Dichten	Spannkraft des Dampfes
12°	12,98	2,34	3,80	2,44
19°	13,07	2,43	3,66	2,60
22°	13,14	2,50	3,56	2,70.

Nachdem zu den 84 Milligrammen noch 101 und weiter noch 106 Milligr. Essigsäure zugefügt waren, ergaben sich die beiden folgenden Reihen :

Temperat.	Spannkraft	Dichte	Temperat.	Spannkraft	Dichte	Temperat.	Spannkraft	Dichte
12°	5,23	3,92	20°	8,55	3,88	20,5°	10,03	3,95
20	5,56	3,77	22	8,64	3,85	28,0	10,03	3,75
24	5,75	3,70				35,0	11,19	3,64
30	6,03	3,60				36,5	11,32	3,62

Die gröfste Spannkraft des Essigsäuredampfs ist 7,7 Millim. bei 15°, 14,5 Millim. bei 22°, 23 Millim. bei 32°.

Die Versuche zeigen 1) dafs der Essigsäuredampf auch unter solchen Druckkräften, welche viel zu schwach sind, um ihn in den flüssigen Zustand überzuführen, sich 2 bis 2,5mal so stark ausdehnt und zusammenzieht, als atmosphärische Luft. 2) Dafs der Essigsäuredampf keineswegs dem Mariottischen Gesetze folgt. Seine Dichte, verglichen mit derjenigen der atmosphärischen Luft, nimmt mit wachsendem Drucke zu, wenn die Temperatur dieselbe bleibt:

	bei 20°				bei 30°	
Spannkraft	4,0	5,6	8,5	10,0	6,0	10,7
Dichte	3,74	3,77	3,88	3,96	3,6	3,73.

In niederen Temperaturen behält der Essigsäuredampf selbst bei der äufsersten Verdünnung eine Dichte, welche bedeutend die theoretische, d. h. die aus der Zusammensetzung nach Gay-Lussac's Gesetz berechnete überwiegt; die letztere stellt sich dagegen in höheren Temperaturen her *). So ist bei 15—20° das specifische Gewicht des Essigsäuredampfs = 3,7 unter einem Druck von 2,5 Millim. Dagegen = 2,1 bei 250° unter dem Druck einer Atmosphäre.

Bezüglich der Ameisensäure hatte Cahours vermuthet, dafs die Dichte ihres Dampfs bei höherer Temperatur einem Viertel

*) Diese Annal. Bd. LVI S. 176.

des Aequivalents entsprechen würde, wie der Essigsäuredampf. Die Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Bineau erhielt:

Temp.	Druck	Dichte	Temp.	Druck	Dichte	Temp.	Druck	Dichte
11°	7,26	3,02	99,5°	690	2,52	108,0°	687	2,31
15	7,60	2,93	99,5	662	2,44	111,5	690	2,25
20	7,99	2,85	99,5	557	2,34	111,5	690	2,22
30,5	8,83	2,69	101,0	693	2,44	115,5	649	2,20
10,5	14,69	3,23	101,0	650	2,41	115,5	640	2,16
12,5	15,20	3,14	105,0	691	2,35	124,5	670	2,06
16,0	15,97	3,13	105,0	630	2,32	124,5	640	2,04
20,0	16,67	2,94				184,0	750	1,68
24,5	17,39	2,86				216,0	690	1,61

Die Versuche zwischen 99° und 126° wurden nach der Gay-Lussac'schen Methode, die Bestimmungen bei 184° und 216° nach der Methode von Dumas gemacht. Der gesättigte Ameisensäuredampf hat 19 Millim. Spannkraft bei 13°; 20,5 Millm. bei 15°; 33,5 bei 22°; 53,5 Millim. bei 32°.

Der Dampf der Ameisensäure dehnt sich noch stärker aus, als der Essigsäuredampf. Welchen Einflufs der Druck auf das specifische Gewicht des Ameisendampfs in niederen Temperaturen äufsert, zeigt die folgende Zusammenstellung:

	bei 15°				bei 25°			
Spannkraft	2,6	7,6	15,8		2,7	8,0	16,7	24,2
Dichte	2,87	2,93	3,06		2,80	2,85	2,94	3,15.
	bei 25°				bei 30°			
Spannkraft	2,9	8,4	17,5	26,2	3,1	3,8	18,3	27,8
Dichte	2,71	2,77	2,85	2,94	2,61	2,70	2,76	2,81.

In niedrigen Temperaturen kann die Dichte des Ameisensäuredampfs sich auf das Doppelte des Werthes bei 200° belaufen.

Die Ausdehnung des Schwefelsäuredampfs ist nicht weniger abnormal, als die des Essigsäure- und Ameisensäuredampfes, wie die

folgenden Versuchsresultate beweisen, welche nach der Methode von Dumas mit Hülfe eines Metallbades erhalten wurden :

Temp.	Gemessene Dichten d. Wägung	d. Neutral.	Corrig. Dichten	atm. Druck.	Spannkraft des Dampfes
332°	2,62	2,56	2,50	0,752	0,690
345°	2,28	2,56	2,24	0,745	0,708
365°	2,18	2,15	2,12	0,745	0,745
416°	1,77	1,73	1,69	0,746	0,735
498°	1,80	1,74	1,68	0,748	0,725.

Die gemessene Dichte mufste verbessert werden, weil die Glaswände der Ballons und Röhren angegriffen wurden und sich eine fixe schwefelsaure Verbindung bildete. — Der Theorie zufolge sollte das Schwefelsäurehydrat eine Dichte = 1,64 haben, wenn man voraussetzt, dafs Wasser sich mit wasserfreier Schwefelsäure ohne Condensation verbindet. Die bei Temperaturen über 400° gemessenen Dichten stimmen hinlänglich nahe mit diesem Resultat.

Ueber Wärmestrahlung.

Bringt man das Gefäfs eines Quecksilberthermometers, nachdem man dasselbe erhitzt hat, in die Mitte einer kupfernen Hohlkugel, welche ihrerseits auf einer constanten niederen Temperatur erhalten wird und übrigens mit Luft gefüllt ist, so wird das Thermometer sich abkühlen, einmal dadurch, dafs es Wärmestrahlen nach allen Seiten aussendet, welche von der kupfernen Hülle grofsentheils aufgenommen werden, und ferner durch die Erwärmung der mit dem Thermometergefäfse in unmittelbarer Berührung stehenden Luftschichte, welche sich fortwährend erneuert. An dem Thermometerstiele, welcher aus der Kupferhülle hervorragt, kann die Abkühlungsgeschwindigkeit als ein Ergebnifs der beiden genannten Ursachen beobachtet werden.

Dulong und Petit haben das Gesetz jedes der beiden Abkühlungseffecte für sich ausgemittelt. Sie richteten den Apparat so ein, dafs die Luft in der Hülle bis zu einem beliebigen Grade ausgepumpt werden konnte und überzogen die innere Fläche der Hülle mit einer Lage Kienrufs, um ihr ein absolutes Absorbtionsvermögen zu ertheilen. Ihre Betrachtungen gründen sich auf die Voraussetzung, dafs der angewendete warme Körper ein so grofses inneres Leitungsvermögen besitze, dafs die Temperatur in jedem Augenblick an allen seinen Punkten gleich anzunehmen sey. D. und P. fanden hiernach, dafs die Erkaltungsgeschwindigkeit eines Körpers in einer Hülle von absolutem Absorbtionsvermögen abhänge von der Natur der Oberfläche, von dem Ueberschufs der Temperatur über die der Hülle ($= t$), von der absoluten Temperatur der Hülle ($= \delta$), von der Natur und dem Druck ($= p$) des in derselben enthaltenen Gases. Das Gesetz der Abkühlung durch Strahlung, stellt sich in dem Ausdruck :

$$v = m\, a^{\delta}\, (a^{t} - 1)$$

dar, worin a eine absolute Constante ist, m aber mit der Natur der Oberfläche sich ändert. Die Erkaltungsgeschwindigkeit durch Mittheilung an die Luft ist :

$$v' = n \,.\, p^{c} \,.\, t^{1{,}233},$$

wo n und c sich mit der Luftart ändern, aber für verschiedene Oberflächen gleich bleiben.

De la Provostaye und Desains*) haben diese Fragen zu beantworten gesucht, welche Abänderungen die gedachten Gesetze erleiden, wenn das Absorbtionsvermögen des Ballons unvollkommen ist, wenn man Hüllen von verschiedener Form und Gröfse anwendet, und wenn endlich das eingesenkte Thermometergefäfs kühler ist, als die Hülle, so dafs Erwärmung anstatt Abkühlung eintritt.

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVI p. 337. — Pogg. Annal. Bd. LXVIII S. 235, Bd. LXIX S. 367.

Um sicher zu gehen, glaubten d. l. P. und D. auch die von Dulong und Petit gegebenen Resultate einer neuen Prüfung unterwerfen zu müssen. Ohne in das Detail dieser Arbeit einzugehen, wollen wir hier nur die hauptsächlichen Resultate, zu welchen d. l. P. und D. gelangten, übersichtlich zusammenstellen.

Was zuvörderst die Erkaltung durch die Luft betrifft, so hatten D. und P. für diesen Fall $c = 0{,}45$, also $v' = n \cdot p^{0{,}45} t^{1{,}233}$, für n aber einen constanten Werth gefunden, die Oberfläche der Thermometerkugel mochte Glas, geschwärztes oder metallisch belegtes Glas seyn. Die neue Untersuchung hat gezeigt, dafs n etwas gröfser ausfällt für ein Thermometer mit metallischem Ueberzug.

In Beziehung der Abkühlung durch Strahlung hat sich das Gesetz von D. und P. für Glas- oder Kienrufsoberfläche des Thermometers vollkommen bestätigt. Wurde dagegen Metalloberfläche angewendet, so zeigte sich der Factor m, welcher dem Ausstrahlungsvermögen der Oberfläche des Thermometergefäfses entspricht, veränderlich, er nahm sehr regelmäfsig mit steigender Temperatur ab.

Aus einem Temperaturunterschied zwischen der Hülle und der umgebenden Flüssigkeit, kann diese Veränderlichkeit nicht erklärt werden, ein solcher Unterschied müfste bis zu 25° Statt gefunden haben, was nicht anzunehmen ist.

Wollte man annehmen, dafs bei der Erkaltung die Metallschicht eine niedrige Temperatur habe, als das Thermometer, so müfste bei der Erwärmung des Thermometers durch die Hülle das Umgekehrte Statt finden, und es müfste dann m in diesem Falle mit steigender Temperatur des Thermometers wachsen. Diefs ist aber keineswegs der Fall, m vermindert sich mit wachsender Temperatur auch bei dem Procefs der Erwärmung, so dafs nur die Annahme übrig bleibt, dafs mit zunehmender Temperatur das Emmissionsvermögen der Metalle geschwächt werde.

Verkleinert man die Dimensionen der Hülle (d. l. P. u. D.

wandten eine Hohlkugel von 24 Centim. Durchmesser, eine andere von 15 Centim., und eine cylindrische Hülle von 6 Centim. Durchmesser und 20 Centim. Höhe an), so wird das Gesetz der Erkaltung durch die Luft verwickelt. Eine der merkwürdigsten Abweichungen von dem oben angeführten Gesetze besteht darin, dafs innerhalb gewisser Grenzen bei schwachem Druck das Erkaltungsvermögen der Luft von dem Druck unabhängig erscheint. Im grofsen Ballon trat diefs zwischen 0,^{m}0028 und 0,^{m}006, im Cylinder zwischen 0,^{m}015 und 0,^{m}070 ein.

Die Versuche haben es wahrscheinlich gemacht, dafs die Erkaltung durch Strahlung von der Gröfse der Hüllen unabhängig ist. Auch eine Veränderung im Ausstrahlungsvermögen der Hülle, ändert die Form des Erkaltungsgesetzes nicht. Doch erleidet der numerische Werth des Factoren m dadurch grofse Abänderungen.

Das Gesetz der Erwärmung eines Thermometers in der Luft unter irgend einem Drucke oder im Vacuum, kann immer durch eine ähnliche Formel, wie das für Erkaltung gültige, dargestellt werden, nur die absolute Gröfse der Constanten ändert sich bei demselben Thermometer, wenn man von der Erkaltung zur Erwärmung übergeht. Ein Thermometer erwärmt oder erkältet sich also bei gleichem Abstande unter- oder oberhalb der Temperatur der Hülle in ungleichen Zeiten.

Wärmeentwickelung bei der chemischen Verbindung.

Nach dem Mittel von fünf Versuchen von Abria*) entwickelt 1 Liter (bei 0° und 76 C.M. Druck) trockenes Wasserstoffgas, bei der Verbindung mit 1 Liter trockenem Chlorgas

*) L'Institut T. XIV p. 635.

2151 Wärmeeinheiten. Die Richtigkeit dieser Zahl wurde durch folgenden Versuch controllirt. Indem man mit Feuchtigkeit gesättigtes Chlorgas anwandte, und aufserdem in den Verbrennungsraum Wasser brachte, fand man 3455 Wärmeeinheiten. Es wurde nun die Wärmemenge bestimmt, welche 1 Grm. Chlorwasserstoffsäure, bei seiner Condensation durch einen Ueberschufs von Wasser, entwickelt und dafür 392 Einheiten gefunden. Demnach entwickelten bei obigem Versuch die gebildeten 3,326 Grm. Chlorwasserstoffsäure 1304 Einheiten. Zieht man diese Zahl von 3455 ab, so erhält man für die von den trockenen Gasen entwickelte Wärmemenge die Zahl 2151, was mit dem Mittel der directen Versuche übereinstimmt; doch ist die grofse Genauigkeit natürlich zufällig. Da 1 Liter Wasserstoffgas bei seiner Verbindung mit Sauerstoffgas, unter der Voraussetzung, dafs das gebildete Wasser im Dampfzustande bleibt, 2629 Würmeeinheiten etwa entwickelt, so sieht man, dafs das Wasserstoffgas bei der Vereinigung mit Chlor nur $^{8}/_{10}$ von der Wärme entwickelt, die es beim Verbrennen mit Sauerstoffgas hervorbringt.

Favre und Silbermann*) haben die bei der Verbrennung frei werdende Wärme bestimmt. Viele der Versuche gaben mit den von Grassi angestellten übereinstimmende Resultate. Der von denselben angewandte Apparat ist nicht genauer beschrieben, scheint aber im Allgemeinen dem von Grassi angewandten ähnlich zu seyn. Doch unterscheidet sich ihr Verfahren dadurch wesentlich von allen früheren, dafs sie die Producte der Verbrennung auffangen und wägen.

Stark geglühte Holzkohle, die bei Glühhitze mit Chlor behandelt war, wurde als Pulver in den Apparat gebracht und gewogen. Mit einem kleinen, an der Spitze glühenden Stift von Kohle, wird die in Sauerstoffgas befindliche Kohle entzündet und erst gegen das Ende der Verbrennung ein Strom Sauerstoff-

*) Compt. rendus T. XX, XXI, XXII und XXIII.

gas darüber geleitet, der die Producte der Verbrennung in die Apparate führt, in denen sie gewogen werden. Die erzeugte Kohlensäure und das Kohlenoxydgas müssen zusammen der angewandten Menge der Kohle entsprechen. Letzteres bildet sich stets bei der Verbrennung der Kohle im Sauerstoffgas, aber in wechselnden Verhältnissen. Es war daher nöthig, die Wärmemenge zu bestimmen, die sich beim Verbrennen des Kohlenoxydgases bildet. Dieses Gas wurde, um es verbrennen zu können, mit der Hälfte Wasserstoffgas gemischt und so mit Sauerstoffgas verbrannt. Auch hierbei wurde die gebildete Kohlensäure und das Wasser gewogen und von der gefundenen Wärmemenge die von dem verbrannten Wasserstoff herrührende abgezogen. Sie erhielten dabei von 1 Grm. Kohlenoxydgas :

2388,8 Calorien *)
2416,6 „
Mittel 2432,7.

Holzkohle bei vollkommener Verbrennung :

ohne Correction	mit Correction
7775	8085,0
7868	8043,7
7855	8122,8
7861	8086,4
7809	8092,2
Mittel 7823.	Mittel 8086,2.

Hiernach entwickelt die Kohle, indem sie zu Kohlenoxydgas verbrennt, 2480,6 Calorien.

In einer folgenden Versuchsreihe, in der sie sich von der vollständigen Abwesenheit des Wasserstoffs in der von ihnen angewandten Kohle durch Verbrennen einer beträchtlichen Quantität (sie gab 15 Grm. Kohlensäure) überzeugt hatten, erhielten sie folgende Zahlen :

*) 1 Calorie ist die Wärmemenge, die nöthig ist, um die Temperatur von 1 Grm. Wasser um 1° C. zu erhöhen.

Holzkohle.

Mit Chlor, Wasserstoff und Stickstoff in der Glühhitze behandelt	8074	Calorien
	8081	
	8093	
	8064	
Dasselbe, andere Bereitung	8065	
	8072	
Dasselbe zum Weifsglühen erhitzt	8093	
	8089	
	8074	
	8089	
	8070	
Andere Bereitung	8087	
Auf etwa 1000° erhitzt	8095	
	Mittel 8080.	

Bäckerkohle.

Sie enthält viel Wasserstoff. Während der Verbrennung, die etwa vier Minuten dauert, entweichen wechselnde Mengen von Kohlenwasserstoff; sie gab :

8715 und 8736 Calorien.

Zuckerkohle.

Sie enthielt keinen Wasserstoff und ist am schwierigsten zu verbrennen.

8035 und 8039 Calorien.

Gaskohle 8037 und 8058 Calorien.

Graphit aus Hohöfen	I.	7791	II.	7736
		7784		7738
Natürlicher Graphit		7796		7774
		7827		7789
Diamant		7770 und 7879.		

Hierbei zeigt sich die gröfste Abweichung, nämlich von 109 Calorien, während sie bei den vorhergehenden höchstens 30 beträgt.

Verbrennt man Kohle in Stickoxydulgas, so findet eine geringere Lichtentwickelung Statt, dagegen giebt die Kohle hierbei 10841 Calorien (Mittel aus sechs Versuchen) oder nahe 3000 Calorien mehr wie im Sauerstoff. Für diese interessante Thatsache ist noch keine Erklärung gefunden.

Wärmeentwickelung bei der Verbrennung von Sumpfgas und ölbildendem Gas.

Das Sumpfgas wurde aus essigsaurem Natron und Baryt dargestellt und verbrannte stets vollständig. Das ölbildende Gas aus Alkohol und Schwefelsäure erhalten, wurde mit Schwefelsäure, Kali, Alkohol und Wasser gewaschen und wie das vorhergehende analysirt.

Sumpfgas.

1) 13147,4 Calorien
2) 13153,7 „
3) 13173,4 „

13158,2 „ für 1 Grm. Gas.

Zieht man hiervon die Wärmemenge ab, die dem verbrennenden Wasserstoff zukommt (34462 Calorien für 1 Grm. Wasserstoff), so findet man für 1 Grm. Kohlenstoff im Sumpfgas:

5953,6 Calorien,

demnach bedeutend weniger, wie wenn der Kohlenstoff im freien Zustande verbrannt.

Oelbildendes Gas.

1) 11896,5 Calorien
2) 11904,2 „

11900,3.

Verfährt man hierbei eben so wie bei dem vorhergehenden Gase, so findet man, dafs 1 Grm. Kohlenstoff 8083,5 Calorien entwickelt, oder eben so viel, wie wenn er für sich verbrennt.

Favre und Silbermann haben ebenfalls eine grofse Menge von Körpern, die (CH)n enthalten, verbrannt und die entwickelte Wärmemenge bestimmt. Sie geben nur die Resultate und bemerken, dafs die Abweichungen bei demselben Körper höchstens 30 Calorien betrugen.

	Calorien
Paramilène (Kohlenwasserstoff) . .	11491
Amilène	11303
Kohlenwasserstoff (Siedepunkt 180°)	11262
Ceten	11117
Metamilène	10928
Holzgeist	5304
Weingeist	7183
Fuselöl	8959
Aethal	10600
Aether	9027
Amyläther	10188
Ameisensäure	1712
Essigsäure	3405
Buttersäure	5623
Baldriansäure	6439
Aethalsäure	9316
Stearinsäure	9716
Aceton	7320
Wallrath (Cetin)	10342
Cerin	10500.

Zusammengesetzte Aetherarten.

Ameisensaures Methyloxyd .	4197
„ Aethyloxyd .	5187
Essigsaures Methyloxyd . .	5342
„ Aethyloxyd . .	6300
Buttersaures Methyloxyd .	6776
„ Aethyloxyd . .	7096
Baldriansaures Methyloxyd .	7376
„ Aethyloxyd .	7835
Essigsaures Amyloxyd . .	7971
Baldriansaures Amyloxyd .	8544.

Kohlenwasserstoffe C_{10} H_8.

Terpentinöl. 10874
Citronenöl . 10959
Tereben . . 10663.

Es ergiebt sich hieraus, dafs, wenn man den Sauerstoff nebst einer entsprechenden Menge Wasserstoff als Wasser abzieht, die übrigbleibenden Elemente nicht eben so viel Calorien geben, als sie in freiem Zustande gegeben haben würden. Auch wenn man 2 At. Sauerstoff im Zustande von Wasser darin annimmt, so haben die übrigbleibenden Elemente nur beim Fuselöl gleichviel Calorien gegeben, als im freien Zustande. Eben so wenig findet diefs Statt, wenn man 1 At. Wasser in den Alkoholen gebildet annimmt und F. und S. glauben daher, dafs diefs ein Beweis gegen die Annahme der Aetherhydrate sey. Sie bedenken dabei nicht, dafs auch das Sumpfgas weniger Wärme gegeben hat, als seine Elemente im freien Zustande.

Verschiedene isomere Körper geben verschiedene Wärmemengen. Nur bei Aceton und baldriansaurem Methyloxyd fand diefs Statt.

F. und S. haben ferner die Wärmemenge bestimmt, die sich bei der Verbrennung des Schwefels, der sich in verschiedenen Zuständen befand, entwickelte.

Sie fanden hierbei :

Schwefel :

i. d. Wärme krystallis. (1839).	Weicher 3 Monat alt.	a. Schwefelkohlenstoff kryst.	aus Wasserstoffschwefel.	natürlicher aus Sicilien.	in der Wärme krystallis.	Weicher
2211,8	2203,8	2226,7	2229,5	2208,2	2258,6	2253,2
2221,8	2223,9	2224,9		2223,8	2269,2	2262,0
2216,8	2213,8	2225,8	2229,5	2220,9	2263,9	2257,6

Schwefelkohlenstoff 3424,6
3376,3
Mittel 3403,4.

Die Elemente für sich hätten 3145,3 gegeben, oder 255,1 Calorien weniger, als sie in der Verbindung gaben.

F. und S. haben hierauf eine Reihe von Versuchen über die specifische und latente Wärme verschiedener Körper mitgetheilt, welche wir hier aufführen wollen. In der That mufs bei der Vergleichung der bei der Verbrennung entwickelten Wärmemenge die Verschiedenheit der specifischen Wärme des verbrennenden Körpers und des Products, sowie die zur Verwandlung in Gas nothwendige latente Wärme in Betracht gezogen werden, was bis jetzt noch zu wenig geschehen ist.

Sie wenden zu diesen Bestimmungen ein Glasgefäfs von 1 Decimeter Durchmesser an, das mit 8475 Grm. Quecksilber gefüllt ist und drei Hälse hat, von denen einer seitlich und zwei oben angebracht sind. In die Oeffnung an der Seite ist eine mit Bleioxyd bestrichene kupferne Röhre eingekittet, die gegen den unteren Theil des Glasgefäfses geneigt ist und zur Aufnahme der condensirten oder verdampfenden, oder endlich erkaltenden Körper dient. Von den oberen Hälsen dient einer zum Austreten des durch die Erwärmung sich ausdehnenden Quecksilbers; das austretende Quecksilber kann entweder gewogen, oder in einer engen Röhre gemessen werden. F. und S. ziehen letzteres vor. Der andere Hals ist mit einem Stempel geschlossen, durch dessen Verschiebung das Quecksilber stets bis auf den Nullpunkt der Scala gebracht werden kann, so dafs immer mit derselben Quecksilbermenge operirt wurde. Zur Bestimmung der specifischen Wärme eines Körpers bringt man eine bestimmte Menge davon, die man zu einer gemessenen Temperatur erwärmt hat, in die seitliche Röhre und mifst die Ausdehnung des Quecksilbers. Bei der Bestimmung der latenten Wärme der Dämpfe wird in die seitliche Röhre eine tarirte Kupferröhre gebracht, in der sich der Dampf verdichtet und nach Beendigung der Versuchs die Menge der condensirten Flüssigkeit gewogen.

Zur Prüfung ihres Apparates bestimmten sie die latente Wärme des Wasserdampfes und fanden dieselbe gleich 535,77 und in zwei anderen Versuchen, bei denen sie das Maximum und Minimum erreichen wollten :

541,77 und 532,59, deren Mittel 537,18

nahezu mit der von Regnault dafür gefundenen Zahl 536 übereinstimmt. Der Apparat gewährt daher hinreichende Genauigkeit und hat den Vortheil, dafs nur geringe Zeit (zwanzig Minuten) zur Anstellung eines Versuchs erforderlich ist. Sie fanden dabei folgende Werthe :

Doppeltkohlenwasserstoff	Specifische Wärme.	Latente Wärme.
a) Siedepunkt 205° . .	0,49385	59,90
b) „ 250° . .	0,49680	59,70
Holzgeist	0,67127	263,86
Alkohol	0,64490	208,31
Fuselöl	0,58728	121,37
Aethal	0,51600	58,44
Schwefeläther	0,50342	91,11
Amyläther	0,52117	69,40
Ameisensäure	0,60401	120,72
Essigsäure	0,50822	101,91
Buttersäure	0,41420	114,67
Baldriansäure	0,47857	103,52
Essigäther	0,48344	105,80
Buttersaures Methyloxyd	0,49176	87,33
Terpentinöl	0,46727	68,73
Tereben	0,52409	67,21
Citronenöl	0,50233	70,02.

Die beiden ersten Kohlenwasserstoffe haben bei verschiedenem Aequivalent gleiche procentische Zusammensetzung, und ebenso ist ihre specifische und latente Wärme dieselbe. Diefs

ist bei den drei letzten auch noch annähernd der Fall, doch zeigt sich hierbei eine Verschiedenheit, die indessen wohl innerhalb der Fehlergrenzen des Apparats liegen mag.

B) Chemie.

a) Allgemeine chemische Verhältnisse.

Atomgewichte der einfachen Körper.

Maumené*) hat eine ausgedehnte Reihe von Versuchen über die Atomgewichte des Silbers, Kaliums und Chlors veröffentlicht, die zwar die Gröfse derselben nicht definitiv feststellen, wohl aber zeigen, dafs man je nach einer oder der anderen Methode verschiedene Werthe erhält; dafs mithin, bevor man dieselben innerhalb kleiner Fehlergrenzen bestimmen kann, die jeder Versuchsart zukommenden constanten Fehler durch besondere Versuche eliminirt werden müssen. Seine Bestimmungsarten sind theilweise dieselben, welche Berzelius, Marignac und Pelouze schon angewandt haben, theilweise ihm eigenthümliche.

Zuerst zersetzte er eine gewogene Menge von Chlorsilber im Wasserstoffstrom und bestimmte das zurückbleibende Silber. Das Chlorsilber wurde aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durch einen Ueberschufs von Salzsäure gefällt, durch Absetzen ausgewaschen und in einem Porcellantiegel geschmolzen. Wenn man nur bei Licht arbeitet, so erhält man es vollkommen

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVIII p. 41.

farblos und durchsichtig. Dieses Chlorsilber wurde auf einem Platinschiffchen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre erhitzt, während durch Kalilauge, Goldchlorid und Schwefelsäure gewaschenes Wasserstoffgas darüber geleitet wurde. In einer ersten Versuchsreihe wurden folgende Resultate erhalten :

I.	4,355	Grm.	Chlorsilber	gaben	3,281	Grm.	Silber.
II.	9,695	„	„	„	7,303	„	„
III.	8,0305	„	„	„	6,0505	„	„
IV.	4,903	„	„	„	3,694	„	„
V.	6,205	„	„	„	4,6745	„	„

In einer zweiten Versuchsreihe wandte er beträchtlichere Mengen an und erhielt so :

VI.	20,278	Grm.	Chlorsilber	gaben	21,248	Grm.	Silber.
VII.	30,387	„	„	„	22,872	„	„

Es vereinigen sich demnach :

I.	100	Thl.	Silber	mit	32,734	Thl.	Chlor.
II.	„	„	„	„	22,754	„	„
III.	„	„	„	„	32,724	„	„
IV.	„	„	„	„	32,729	„	„
V.	„	„	„	„	32,741	„	„
VI.	„	„	„	„	32,860	„	„
VII.	„	„	„	„	32,853	„	„

Es ergiebt sich hieraus, wie beträchtlich der Einflufs des Gewichts der zu den Versuchen angewandten Substanz ist; M. giebt den beiden letzten Versuchen den Vorzug.

Berzelius fand, dafs mit 100 Thl. Silber 32,75 Thl. Chlor vereinigt sind.

Bei den folgenden Versuchen machte M. das Atomgewicht des Silbers von dem des Kohlenstoffs abhängig, aber in einer anderen Weise, als diefs von Liebig*) und Redtenbacher geschah. Seine Methode erfordert einen sehr zusammengesetzten

*) Diese Annal. Bd. XXXVIII S. 134.

Apparat und möchte daher wohl weniger Zutrauen verdienen. Er vermischte oxalsaures Silberoxyd, da es für sich erhitzt explodirt, in einem Kolben mit Sand und leitete zuletzt Luft darüber. Die Kohlensäure mufste zuerst durch eine Röhre mit glühendem Kupferoxyd, dann durch mehrere mit in Schwefelsäure getränktem Bimsstein gefüllte Röhren, zuletzt durch einen Kaliapparat, eine Kalirohre und durch Schwefelsäure streichen. Diese drei letzten Röhren wurden zusammen gewogen und gaben das Gewicht der Kohlensäure, die Gewichtszunahme des mit Sand gefüllten Kolbens, die Menge des Silbers an.

Eine besondere Schwierigkeit bietet die Darstellung von reinem oxalsaurem Silberoxyd dar, indem M. selbst nach hundertmaligem Auswaschen durch Absetzen, gegen das Ende des Versuchs stets mehr oder weniger beträchtliche rothe Dämpfe sah, offenbar das Vorhandenseyn von salpetersaurem Silberoxyd bezeigend. Namentlich soll diefs bei den ersten Versuchen der Fall gewesen seyn.

I. Auf 14,299 Grm. Silber wurde erhalten 5,835 Grm. Kohlensäure.

II. Auf 17,754 Grm. Silber wurde erhalten 7,217 Grm. Kohlensäure.

III. Auf 11,550 Grm. Silber wurde erhalten 4,703 Grm. Kohlensäure.

IV. Auf 10,771 Grm. Silber wurde erhalten 4,387 Grm. Kohlensäure.

V. Auf 8,674 Grm. Silber wurde erhalten 3,533 Grm. Kohlensäure.

VI. Auf 11,4355 Grm. Silber wurde erhalten 4,658 Grm. Kohlensäure.

In ähnlicher Weise wurde *essigsaures Silberoxyd* zersetzt, nur wurde es nicht mit Sand gemischt, sondern in einer Röhre im Luftstrom verbrannt.

I. Auf 8,083 Grm. Silber wurde erhalten 6,585 Grm. Kohlensäure.

II. Auf 11,215 Grm. Silber wurde erhalten 9,135 Grm. Kohlensäure.

III. Auf 14,351 Grm. Silber wurde erhalten 11,6935 Grm. Kohlensäure.

IV. Auf 9,030 Grm. Silber wurde erhalten 7,358 Grm. Kohlensäure.

V. Auf 20,227 Grm. Silber wurde erhalten 16,475 Grm. Kohlensäure.

Aus diesen Versuchen erhält man, wenn das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 75,0 angenommen wird, für das Atomgewicht des Silbers die Zahlen:

Oxalsaures Silberoxyd.		Essigsaures Silberoxyd.	
I.	1347,8	I.	1350,23
II.	1353,0	II.	1350,46
III.	1350,73	III.	1349,99
VI.	1350,35	VI.	1349,96.
V.	1350,32	V.	1350,51
VI.	1350,26.		

Zieht man die beiden ersten Versuche mit oxalsaurem Silberoxyd nicht in Betracht, da sie zu abweichende Resultate gaben, so erhält man als Mittel aus sämmtlichen Versuchen für das Atomgewicht des Silbers = 1350,32.

Wendet man diese Zahl auf die vorhererwähnten Versuche mit dem Chlorsilber an, so erhält man im Mittel der ersten fünf Versuche für das Atomgewicht des Chlors 442,04. Aus den beiden letzten dagegen 443,67.

M. giebt dieser letzten Zahl den Vorzug.

Marignac fand dasselbe zu 443,20 und das des Silbers zu 1349,01.

Maumené bestimmte ferner das aus einer gewogenen

Menge von Chlorkalium erhaltene Chlorsilber. Das Chlorkalium stellte er durch Erhitzen von chlorsaurem Kali in einer Glasretorte oder Platinschale dar. Nachher wurde es in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel gebracht und nach dem Erkalten gewogen. Das durch einen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd gefällte Chlorsilber wurde mit heifsem Wasser ausgewaschen und auf dem Filter gesammelt und geschmolzen.

100 Theile Chlorkalium gaben im Mittel 192,75 Theile Chlorsilber.

100 Theile Chlorkalium gaben im Mittel 192,40 Theile Chlorsilber (Berzelius).

100 Theile Chlorkalium gaben im Mittel 192,35 Theile Chlorsilber (Marignac).

100 Theile Chlorkalium gaben im Mittel 192,19 Theile Chlorsilber (Pelouze).

Vielleicht rührt der Unterschied dieser nach demselben Verfahren erhaltenen Zahlen daher, dafs Maumené geschmolzenes Chlorkalium anwandte, die anderen krystallisirtes.

Nimmt man das Atomgewicht des Chlors nach den ersten Versuchen zu 442,04 an, so ergiebt sich das Atomgewicht des Kaliums = 487,78; nimmt man dagegen, wie die letzten Versuche gaben, dasselbe = 443,67, so wird das Atomgewicht des Kaliums = 487,00. Dasselbe ist:

nach Berzelius = 489,91
» Marignac = 488,86
» Pelouze = 489,30.

Im Falle die von Maumené gefundenen Werthe richtig waren, so mufste aus 100 Thl. chlorsaurem Kali durch Glühen 60,780 Thl. Chlorkalium, oder nach seinen zweiten Zahlen 60,820 Thl. Chlorkalium erhalten werden.

Das von M. zu dieser Bestimmung verwandte chlorsaure Kali wurde in heifsem Wasser gelöst, durch einige Tropfen Kali das vorhandene Eisen und Mangan gefällt und die filtrirte Lösung

mit Salzsäure schwach angesäuert. Das beim Erkalten niederfallende Salz wurde zwölf- bis fünfzehnmal in reinem Wasser umkrystallisirt. Eine bedeutende Schwierigkeit stellt sich indessen bei der Zersetzung dieses Salzes dar. Erhitzt man es nämlich in einer Retorte, so nimmt der Sauerstoff bei seiner Entwickelung immer kleine Theilchen aus der flüssigen Masse mit, die er nur theilweise im Retortenhals absetzt. Die im Retortenhals abgesetzte Masse besteht zu Ende des Versuchs aus etwa gleichen Theilen von chlorsaurem Kali und Chlorkalium. Man mufs daher zuletzt die ganze Retorte glühen und aufserdem Vorsorge treffen, um das von dem Strom weiter fortgeführte aufzufangen, das zur Hälfte von dem chlorsauren Kali abgezogen und zum Chlorkalium hinzugefügt werden mufs. M. bewerkstelligte diefs durch eine Röhre mit trockenem Asbest, zwei Röhren mit Bimsstein in Schwefelsäure getränkt, ein Kaliapparat und eine dritte Schwefelsäureröhre. Doch bemerkte M. nie eine Zunahme der beiden letzten Apparate. Die Retorte wurde entweder auf Kohlen oder über der Weingeistlampe erhitzt. Nach Vollendung der Gasentwickelung wurde das Chlorkalium in Wasser gelöst und die gereinigte und getrocknete Retorte zum zweitenmal gewogen. Bei allen Versuchen zeigte es sich hierbei, dafs die Retorte beträchtlich an Gewicht zugenommen hatte (0,031 Grm. bis 0,051 Grm.). Diese Zunahme rührt, wie M. angiebt, nicht von der Einwirkung des Chlorkaliums her, da es sich immer vollkommen glatt und glänzend von dem Glase abmachen liefs; dagegen war die äufsere Oberfläche des Glases durch das Kohlenfeuer schwach angegriffen.

Chlorsaures Kali.	Chlorkalium	Fortgeführtes Salz.	Chlorkalium daraus.	Zersetztes Chlorkali.	Chlorkalium aus 100 Thl. chlorsaurem Kali.
21,0670	12,7990	0,009	12,8035	21,0625	60,788
20,8550	12,6700	0,010	12,6750	26,9500	60,790
13,0310	7,9140	0,009	7,9185	13,0265	60,793
29,3840	17,8540	0,011	17,8595	29,3785	60,791
39,2325	23,8360	0,014	23,8430	39,2255	60,785
29,2375	17,7645	0,013	17,7710	29,2310	60,795
35,7470	21,7240	0,010	21,7290	35,7420	60,795

Mittel 60,791

Marignac dagegen fand 60,839.

So gering dieser Unterschied auch ist, so ergiebt sich doch, dafs nach dieser Methode zwei verschiedene Chemiker nicht dasselbe Resultat erhalten können, und es mufs derselbe wahrscheinlich einer Verschiedenheit des Glases bei den benutzten Retorten zugeschrieben werden. Marignac wenigstens giebt nicht an, bei seinen Versuchen eine so beträchliche Zunahme der Retorte gefunden zu haben, und es wäre ihm dieselbe wohl schwerlich entgangen. Indessen zeigen die erhaltenen Resultate doch, dafs die Atomgewichte des Chlors und des Kaliums nicht Multipla von dem des Wasserstoffs seyn können; Maumené versuchte es daher mit dem halben Atomgewicht 6,25 und fand natürlich Zahlen, die weit näher mit den gefundenen übereinstimmen; und er glaubt demnach, dafs die Atomgewichte dieser Körper, wenn sie nicht Multipla von dem ganzen Atomgewicht des Wasserstoffs, sie es doch wenigstens mit dem halben sind.

Es wurde gefunden :

	v. Marignac	v. Maumené	oder	berechnet
Chlor	443,28	442,04	443,67	71 × 6,25 = 443,75
Silber	1349,01	1350,32	1350,32	216 × 6,25 = 1350,00
Kalium	488,86	487,78	487,00	78 × 6,25 = 487,50.

Es mögen hier die von Marignac*) gefundenen Resultate, so weit sie in diesen Annalen noch nicht enthalten sind, an ihrem Platze seyn. Die Grundlage aller Atomzahlen ist die des Chlorkaliums, hergeleitet aus seinen Versuchen mit dem chlorsauren Kali. Im Mittel von sieben sehr gut übereinstimmenden Versuchen gaben 100 Thl. chlorsaures Kali 60,839 Chlorkalium, woraus das Atomgewicht des Chlorkaliums sich zu 932,14 berechnet. Um aus dieser Zahl das Atomgewicht des Silbers, Chlors und des Kaliums herzuleiten, stellte M. zwei Versuchsreihen an:

1) Er bestimmte das zur Fällung einer bestimmten, in Salpetersäure gelösten, Silbermenge erforderliche Chlorkalium und fand dabei:

Chlorkalium Grm.	Silber	Atomgewicht des Silbers.
3,2626	4,7238	1349,71
15,0010	21,7250	1349,95
15,0280	21,7590	1349,64
15,1310	21,9090	1349,69
15,2160	22,0320	1349,69
17,3500	25,1220	1349,69.

Da der Versuch Nr. 2 von den übrigen weit mehr abweicht als die andern unter sich, so läfst Berzelius**) bei der Berechnung derselben wohl mit allem Grunde diesen Versuch weg, indem hierbei wohl ein Fehler Statt gefunden hat, wodurch als Mittel sämmtlicher Versuche für das Atomgewicht des Silbers die Zahl 1349,66 gefunden wird.

2) Es wurde ferner die Menge des Chlorsilbers bestimmt, welche man aus einem gewissen Gewichte von Chlorkalium erhält.

---

*) Berzelius Jahresbericht Bd. XXV S. 33.

**) Ebendaselbst.

Chlorkalium	Chlorsilber	Atomgewicht des Chlorsilbers.
17,034	32,761	1792,76
14,427	27,749	1792,88
15,028	28,910	1793,19
15,131	29,102	1792,81
15,216	29,271	1793,14

Hieraus die Mittelzahl 1792,96.

3) Bestimmte M. das aus einer gewogenen Menge Silber erhaltene Chlorsilber und berechnete aus dem Atomgewichte des Silbers das des Chlorsilbers.

Silber Grm.	Chlorsilber	Atomgewicht des Chlorsilbers
78,853	106,080	1792,94
69,905	92,864	1792,93
64,905	86,210	1792,64
92,362	122,693	1792,88
99,653	132,383	1792,94.

Auch bei diesen Versuchen weicht Nr. 3 zu sehr von den übrigen ab, um berücksichtigt zu werden. Das Mittel der übrigen ist 1792,94. Wird hiervon das Atomgewicht des Silbers 1349,66 abgezogen, so bleibt für das des Chlors 443,28 übrig.

Zieht man letztere von dem Atomgewicht des Chlorkaliums ab, so erhält man für das Atomgewicht des Kaliums die Zahl 488,86. Die hiernach erhaltenen Atomgewichte sind :

für Silber 1349,60
„ Chlor 443,28
„ Kalium 488,86.

Die von Marignac selbst berechneten Atomgewichte weichen von den hier angeführten dadurch ein wenig ab, dafs das Gewicht sämmtlicher Körper auf den leeren Raum reducirt wurde, sowie weil Berzelius bei dieser Berechnung, der Analyse des chlorsauren Silberoxyds, der leichten Zersetzbarkeit

dieses Salzes wegen, kein Stimmrecht beilegte. Berzelius rechnete auf dieselbe Weise mehrere andere von Marignac angeführte Versuche um, und erhielt so für die Atomgewichte folgender Körper die Zahlen :

Stickstoff	175,06
Brom	999,62
Jod	1585,99.

Berlin*) hat eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung des Atomgewichts des Chroms ausgeführt. Bekanntlich fand Berzelius dafür die Zahl 351,82, indem er eine gewogene Menge von salpetersaurem Bleioxyd mit neutralem chromsaurem Kali zersetzte und das Gewicht des chromsauren Bleioxyds bestimmte. Péligot fand, dafs diese Zahl zu hoch sey und dafs das richtige Atomgewicht zwischen 335 und 325 liege. Auf Veranlassung von Berzelius bestimmte B. den Gehalt an Silber und an Chrom im chromsauren Silberoxyd und leitete hieraus das Atomgewicht des Chroms ab.

Er brachte in einen Kolben zu einer abgewogenen Menge des Salzes eine Mischung von Alkohol und Salzsäure. Das Chlorsilber wurde durch wiederholtes Absetzen ausgewaschen und in dem Kolben getrocknet und gewogen. Die Waschwasser wurden abgedampft, der Rückstand mit kochendem Wasser übergossen und das Chromoxyd auf einem Filter gesammelt, geglüht und gewogen. Das in den Versuchen I, II, III angewandte Silbersalz war in verschiedenen Operationen aus dem Kalisalz dargestellt. Bei IV war dasselbe mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen; zu V wurde saures chromsaures Silberoxyd angewandt.

---

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXXVIII S. 145.

Vers.	Chromsaures Silberoxyd in Grm.	Gefundenes Chlorsilber.	Gefundenes Chromoxyd.
I.	4,668	4,027	1,0754
II.	3,4568	2,983	0,796
III.	2,506	2,1605	0,577
IV.	2,153	1,8555	0,4945
V.	4,335	2,8692	1,530.

Es läfst sich hieraus das Atomgewicht des Chroms auf dreierlei Art berechnen, indem man entweder 1) das Verhältnifs zwischen Silbersalz und Chlorsilber, oder 2) das zwischen Silbersalz und Chromoxyd, oder 3) das zwischen Chlorsilber und Chromoxyd in Rechnung nimmt. Das Atomgewicht des Chroms ist also :

(Ag = 1349,66 Cl = 443,28).

Vers.	Nach 1 berechn.	Nach 2 berechn.	Nach 3 berechn.	Mittelzahl.
I.	328,76	328,84	328,80	328,77
II.	328,06	328,55	328,44	328,35
III.	330,00	328,49	320,84	329,11
IV.	330,75	326,96	327,83	328,51
V.	329,16	327,44	328,05	328,21
Mittel	329,33	328,05	328,39	328,59

Diese Zahl 328,59 nimmt B. demnach als das Atomgewicht des Chroms an, doch bemerkt er dabei, dafs sie so wenig von der Zahl 328,87, die Berzelius in seinen »Tabulae atomicae« annimmt, abweicht, dafs keine Aenderung nöthig ist.

Péligot*) hat das Atomgewicht des Urans dadurch bestimmt, dafs er oxalsaures Uranoxyd in einer Verbrennungsröhre in einem Luftstrom verbrannte und die Mengen der Kohlensäure und des rückbleibenden grünen Uranoxyds ($U_2 O_3$) wog. Er fand zuerst das Atomgewicht des Urans zu 730 — 735; nach wiederholtem Krystallisiren gelang es ihm indessen, dasselbe

*) Comptes rendus T. XXII p. 487.

nach und nach auf 737, 745, 749, 751 zu bringen, worauf sich dasselbe auch bei abermaligem Umkrystallisiren nicht mehr änderte. Als Mittel der letzten Versuche findet er 750; dasselbe berechnet er aus der Analyse des essigsauren Uranoxyds, in denen er das Gewicht des Salzes und das des zurückbleibenden grünen Oxyds bestimmte. Wertheim hat dasselbe = 746,36 und Ebelmen = 742,87 gefunden.

Ueber eine eigenthümliche Art der Isomorphie, welche eine ausgedehnte Rolle im Mineralreich spielt.

Th. Scheerer*) wurde durch die Resultate der Untersuchung zweier Mineralien veranlafst, eine eigenthümliche Art der Isomorphie, welche im Mineralreich häufig auftreten soll, anzunehmen. Diese beiden Mineralien sind der Coordierit und eine andere neue *Species*, welche Sch. *Aspasiolit* nennt. Ersterer findet sich in Kragerōe, im südlichen Norwegen, und ist lichtamethystfarben, oder völlig weifs.

Zwei Analysen gaben folgende Resultate:

	I.	II.	Mittel.
Kieselerde . .	50,44	50,44	50,44
Thonerde . .	33,22	32,68	32,95
Talkerde . .	12,43	13,08	12,76
Kalkerde . .	1,08	1,17	1,12
Eisenoxydul .	0,79	1,12	0,96
Manganoxydul .	Spur	Spur	Spur
Wasser . . .	1,17	0,87	1,02
	99,13	99,36	99,25.

*) Pogg. Annal. Bd. LVIII S. 319.

Das Mineral enthielt offenbar kein Eisenoxydul, sondern nur Oxyd; das Sauerstoffverhältnifs der Kieselsäure und der Basen ist demnach :

SiO_3	$R_2 O_3$	RO
26,20	15,64	5,26.

und hiernach die Formel :

$$3\ RO,\ 2\ SiO_3 + 3\ (R_2\ O_3\ SiO_3).$$

Aspasiolith. — Derselbe hat grofse Aehnlichkeit mit dem Serpentin und kommt an demselben Orte wie das vorhergehende Mineral vor. Bei der Analyse gab er :

	I.	II.	Mittel
Kieselerde . .	50,29	50,51	50,40
Thonerde . .	32,40	32,35	32,38
Talkerde . .	8,04	7,97	8,01
Kalkerde . .	Spur	Spur	Spur
Eisenoxydul .	2,30	2,39	2,34
Manganoxydul .	Spur	Spur	Spur
Wasser . . .	6,58	6,88	6,73
	99,61	100,00	99,86.

Das Sauerstoffverhältnifs ist hiernach :

SiO_3	$Al_2 O_3$	RO	HO
26,18	15,12	3,63	5,98.

Es läfst sich hiernach keine Formel für dieses Mineral berechnen, die einige Wahrscheinlichkeit hätte und mit der Formel des Cordierits einige Harmonie zeigte. Beide Mineralien stehen nämlich durch ihr Vorkommen, sowie namentlich durch ihre vollkommen gleiche Krystallform in naher Beziehung. Beide sind rhombische Säulen von 120° mit Combinationen o P, $\infty \breve{P} \infty$ und $\infty \breve{P} \infty$. Eine noch innigere Verwandtschaft wird aber noch dadurch angedeutet, dafs beide an demselben Handstück vorkommen, ja selbst Krystalle theilweise aus Aspasiolith, theilweise aus Cordierit bestehen, beide ohne Spur von Verwitterung.

Vergleicht man die Zusammensetzung beider Mineralien, so findet man Kieselerde und Thonerde nahe in demselben Verhältnifs, dagegen in dem einen bei einem gröfseren Wassergehalt verminderte Menge von Talkerde. Sch. leitet demnach den Grund der Isomorphie daher ab, dafs eine gewisse Menge Talkerde durch eine gewisse Menge Wasser ersetzt werden kann. Durch Rechnung findet Sch., dafs 3 At. Wasser 1 At. Talkerde ersetzen würden. Nimmt man diefs nämlich an und ersetzt das im Aspasiolith enthaltene Wasser in diesem Verhältnifs durch Talkerde, so ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs :

SiO_2	Al_2O_3	RO
26,18	15,12	5,63.

während diefs Verhältnifs im Cordierit ist :

26,20	15,26	5,48.

Dieses auffallende Resultat, dafs 3 At. Wasser 1 At. Talkerde isomorph ersetzen können, suchte Sch. durch vergleichende Untersuchung verschiedener isomorpher Mineralien zu bestätigen, und er glaubt hiernach, dafs es als feststehend betrachtet werden kann : dafs 1 At. Talkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, (wahrscheinlich auch) Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zinkoxyd durch 3 At. Wasser, und dafs 1 At. Kupferoxyd durch 2 At. Wasser isomorph hervortreten werden können. Sch. bemerkt noch, dafs die polymere Isomorphie auch aufserhalb der Grenzen des Mineralreichs eine wichtige Rolle spielt.

In einer folgenden Abhandlung untersuchte Scheerer die chemische Constitution der wasserhaltigen Magnesiacarbonate in Bezug auf polymere Isomorphie, und theilt sämmtliche, bisher analysirte in zwei Gruppen, die er 1) halb-kohlensaure Hydromagnesia und 2) vierfach-gewässerte dreiviertel-kohlensaure (Hydro?) Magnesia nennt. Die Salze der ersten Gruppe werden hauptsächlich bei kalter Fällung erhalten; betrachtet man sämmtliches, in ihnen enthaltene Wasser als basisches, und nimmt von dem Sauerstoffgehalt des Wassers nur den dritten Theil, so ergiebt sich

der Sauerstoffgehalt der Säure gleich dem der Base und alle Salze (in denen der Talkerdegehalt zwischen 47 und 30 und der Wassergehalt zwischen 20 und 40 schwankt) lassen sich unter der gemeinschaftlichen Formel 2 (MgO), CO_2 begreifen. Die Salze der zweiten Gruppe werden hauptsächlich bei heifser Fällung erhalten und sie haben die Formel :

$$4\ MgO\ 3\ CO_2 + 4\ HO,$$

worin das Wasser gar nicht, oder nur in geringer Menge als basischer Bestandtheil auftreten soll. Es bleiben aber noch einige Magnesiasalze übrig, die in keine dieser Gruppen passen, und Scheerer nimmt daher an, dafs unter besonderen Umständen, die hauptsächlich durch niedere Temperatur bedingt sind, die Verbindungen der ersten Gruppe 2 Atome und die der zweiten 4 At. Krystallisationswasser aufzunehmen im Stande sind.

---

b) Metalloide.

Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff gebildet.

Humboldt und Boussingault haben schon vor langer Zeit gezeigt, dafs das Wasser des Rio de Pasambio, in einiger Entfernung von dem Vulkan Purace freie Schwefelsäure und freie Salzsäure enthält. Ebenso bildet sich Schwefelsäure an den Fumarolen in Toscana. Der aus den Oeffnungen im Boden strömende Dampf enthält neben Borsäure eine geringe Menge von Schwefelwasserstoff. Es zeigt sich nun, dafs obgleich diese Wasserdämpfe keine freie Schwefelsäure enthalten, sie doch bald, indem sie auf den Boden fallen, schwefelsauren Kalk aus dem darin enthaltenen kohlensauren Kalk bilden. Auch in den Bädern zu Aix in Savoyen hat man eine ähnliche Beobachtung gemacht. Die aus Kalkstein gemauerten Bäder bedecken sich nach einiger

Zeit mit Gypskrystallen; es war nicht möglich, an den Thüren eiserne Angeln anzubringen, indem dieselben sehr schnell in Eisenvitriol umgewandelt wurden. Auch bemerkte man daselbst, dafs die in das Wasser getauchte Leinwand sehr bald mit freier Schwefelsäure impregnirt ist. Nach einigen Wochen ist sie stark angegriffen und zerfällt nach dem Trocknen beim Reiben zu Pulver. Doch enthalten die Dämpfe in den Bädern zu Aix keine Schwefelsäure und Lackmuspapier wird von ihnen nicht geröthet. Dumas *) wurde durch dieses Verhalten bewogen, dieselbe Umwandlung des Schwefelwasserstoffs in Schwefelsäure zu versuchen.

Bringt man Leinwand oder Baumwolle in ein Glasrohr und leitet mit Schwefelwasserstoff gemischte Luft durch, so bemerkt man, im Falle die Gase trocken sind, bei gewöhnlicher Temperatur keine Bildung von Schwefelsäure; diese findet auch nicht Statt, wenn die Leinwand feucht ist. Erhöht man aber die Temperatur der feuchten Leinwand auf 40 — 50° C., oder besser auf 80 — 90°, so bilden sich in Zeit von 15 — 20 Stunden beträchtliche Mengen von Schwefelsäure, so dafs die Leinwand dem Wasser eine saure Reaction mittheilt und es fähig macht, Chlorbarium stark zu trüben. Diese Umwandlung des Schwefelwasserstoffs in Schwefelsäure ist daher sehr verschieden von der Verbrennung desselben mit Flamme, in welchem Falle schweflige Säure unter Absatz von Schwefel und geringe Spuren von Schwefelsäure entstehen. Eine Lösung von Schwefelwasserstoff in Wasser wird dagegen unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Wasser langsam an der Luft zersetzt. Es ist diese Zersetzung die umgekehrte von der, welche bei Berührung von schwefelsauren Salzen mit organischen Substanzen eintritt, wobei bekanntlich stets Schwefelwasserstoff entsteht.

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVIII p. 502.

Reagens auf schweflige Säure.

Wackenroder theilt im pharmaceutischen Centralblatt 1846 S. 615 mit, dafs das Zinnchlorür sich besonders gut dazu eignet, um Spuren von schwefliger Säure nachzuweisen. Er vermischt die mit Salzsäure stark sauer gemachte Lösung, oder die Salzsäure selbst, wenn solche auf schweflige Säure geprüft werden soll, mit Zinnchlorürlösung, bedeckt das Glas mit einer Glasplatte, auf deren untere Seite ein Stückchen Fliefspapier mit Bleizuckerlösung befeuchtet gebracht worden. Bei Gegenwart von schwefliger Säure, oder einer der Säuren des Schwefels, welche, mit Salzsäure in Berührung gebracht, dieselbe entwickeln, erzeugt sich Schwefelwasserstoff, der leicht an der Schwärzung des Bleipapiers erkannt werden kann. Bei Prüfung des Vitriolöls auf schweflige Säure wird derselben Wasser und Salzsäure zugesetzt, wenn man die Lösung von Zinnchlorür damit vermischt.

Pentathionsäure.

Wackenroder*) erhielt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von schwefliger Säure eine neue Säure, welche er *Pentathionsäure* nennt, und stellt für dieselbe die Formel : $S_5 O_5$ auf, wonach sich 5 Aeq schweflige Säure mit 5 Aeq. Schwefelwasserstoff so zersetzen, dafs 1 Aeq. der neuen Säure, 5 Aeq. Wasser gebildet und 5 Aeq. Schwefel abgeschieden werden; doch hält er es für möglich, dafs die neue Säure eine Tetrathionsäure mit Schwefelwasserstoff sey, wonach ihre Formel : $S_4 O_5 + HS$ wäre, sie entstände dann, indem 5 Aeq. schweflige Säure und 6 Aeq. Schwefelwasserstoff in 5 Aeq. Wasser, 6 Aeq. Schwefel und 1 Aeq. der neuen Säure zerfielen.

*) Archiv der Pharm. Bd. XLVIII p. 140.

Die wässerige Auflösung der schwefligen Säure wird mit Schwefelwasserstoff übersättigt, das milchige Filtrat wird mit schwach oxydirtem, metallischem Kupfer digerirt, wonach ein klares Filtriren möglich wird, das gelöste Kupfer scheidet man mit Schwefelwasserstoff, durch gelindes Erwärmen wird der Ueberschufs entfernt. Die Auflösung der Säure ist farblos, ohne Geruch, verändert sich nicht beim Aufbewahren, schmeckt stark sauer und ziemlich bitter; sie läfst sich ohne Zersetzung bei gelinder Wärme eindampfen bis zu 1,37 spec. Gew., weiter concentrirt zersetzt sie sich, es entweicht Schwefelwasserstoff, zuletzt schweflige Säure, als Rückstand bleibt Schwefelsäure und Schwefel. Die Salze der Säure sind noch nicht untersucht und scheinen sich dieselben, mit Ausnahme des Bleisalzes, nicht in fester Form darstellen zu lassen. Alkalien und alkalische Erden werden von der Säure neutralisirt.

Die Säure wird durch Schwefelwasserstoff, verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure nicht verändert, concentrirte Schwefelsäure, Chlor und Salpetersäure zersetzen sie. Das Barytsalz und Bleisalz ist löslich, Cyanquecksilber giebt einen gelblichweifsen bis citronengelben Niederschlag, der später sich schwärzt; ebenso verhält sich salpetersaures Quecksilberoxydul. Metallisches Kupfer und Eisen zersetzen die Säure in der Siedhitze, bei ersterem entweicht schweflige Säure, es bildet sich Schwefelkupfer, bei letzterem entwickelt sich zuerst Schwefelwasserstoff, zuletzt schweflige Säure, die Flüssigkeit enthält schweflige Säure.

Phosphorsäure im Mineralreich.

Fownes*) und Sullivan**) haben verschiedene Gesteine auf Phosphorsäure untersucht, und geht daraus hervor,

*) Philos. Transact. 1844.

**) Philos. Magaz. 1845, Bd. XXVII, p. 161.

dafs dieselbe häufiger vorkommt, als gewöhnlich angenommen wird; sie fanden dieselbe in : dunkelgrauer schlackiger Lava vom Rhein, im Trachyt vom Drachenfels, in der dunkelrothen Lava des Vesuvs, in compactem grünen Basalt von Cavedale in Derbyshire und Dudley, in porphyrartiger Lava von Vesuv, im Tuff vom Vesuv, im Bergkalk von Cork, Muschelkalk und Dolomit von Fulda, Dachschiefer (zu Giefsen im Gebrauch), Kohlensandstein, Thonschiefer, alten rothen Sandstein von Cork, Diorit aus dem Lahnthal, Klingstein und phonolitischem Tuff, Hornblende und Augit von der Rhön, verwittertem Olivin vom Vogelsberge, Basalt von Giefsen, Trapp aus Nordisland, Basalt vom Riesenweg in Island, Bimsstein vom Laacher See, im Sodalith, Hypersthen, Datolith, Obsidian von Lipari, Glimmer vom Spessart, Granit, Gneus vom Odenwald, Granit aus Schottland, Chloritschiefer, Augitporphyr, Glimmerschiefer, Lepidolith und Tinkal.

Bromborsäure.

Poggiale*) hat beim Ueberleiten von Bromdämpfen über ein glühendes Gemenge von verglaster Borsäure und Kohle, ein farbloses Gas von sehr stechendem Geruch und sehr saurem Geschmack erhalten, welches Lackmus stark röthet, mit feuchter Luft in Berührung weifse Dämpfe bildet; es wird von Wasser heftig absorbirt, zersetzt sich aber mit demselben nnd scheidet Borsäure ab; mit Chlor zusammengebracht, scheidet sich Brom ab; es wird durch die Formel BBr_3 ausgedrückt. Mit trocknem Ammoniakgas zusammengebracht, bildet die Bromborsäure ein

*) Compt. rendus Bd. XXII S. 124.

weifses, flüchtiges, pulverförmiges Salz von stechendem Geschmack, welches in Berührung mit Wasser in Brom und borsaures Ammoniak zerfällt.

Graphit.

Brockadon*) verfertigt aus dem zarten Staube der besten Graphite, welcher beim Zersägen entsteht, durch Pressen eine dichte und compacte Masse von so derber Textur wie der beste Graphit, der in den Gruben gefunden wird. Der Staub nämlich wird sorgfältig gewaschen und zermalmt, durch wiederholte Operationen rein und frei von Grand gemacht und endlich durch ein sehr feines Sieb geschlagen. Das feine Pulver wird in eine starke Form von Stahl mit luftdichtem Stempel gebracht, darin zusammengepreſst, nachher die Luft ausgepumpt und durch öfteres Hämmern, mit einer Kraft, welche circa 20,000 Centner beträgt, festgeschlagen. Der Graphit bekommt dadurch eine solche Härte, dafs er sich in dünne Platten zu Bleistiften zersägen läfst. Nach einer Untersuchung von Poggendorff hat ein solcher von Brockadon präparirter Graphit ein specifisches Gewicht von 2,316, ist also dichter als das natürliche, dessen specifisches Gewicht zu 1,8 bis 2,1 angegeben wird.

Chlorbereitung.

Oxland**) giebt ein Verfahren an zur Chlorbereitung, welches in England patentirt worden; es besteht darin, dafs

*) Poggend. Annal. Ergänz. Bd. II S. 362.
**) Berzelius Jahresbericht 26, S. 136.

man den Wasserstoff in der Salzsäure auf Kosten des Sauerstoffes in der Luft verbrennt, wodurch ein Gemenge von Chlorgas und Stickgas erhalten wird; zu dem Ende leitet man das salzsaure Gas, gemischt mit atmosphärischer Luft, in einen Raum, welcher mit glühendem Ziegelstein angefüllt ist, leitet das Gas durch Wasser, um die unzersetzte Salzsäure zu entfernen und läfst das Chlor durch Kalkhydrat absorbiren, wodurch man grofse Massen von Chlorkalk erhält.

Schwefel und Alkalien.

Fordos und Gélis*) haben die Einwirkung des Schwefels auf Alkalien einer neuen Untersuchung unterworfen, woraus hervorgeht, dafs beim Zusammenschmelzen von Pottasche und Schwefel bei einer Temperatur von 105° die erhaltene Leber keine Spur von Schwefelsäure enthält, sondern nur höchstes Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali. Dieses unterschwefligsaure Kali zersetzt sich aber bei höherer Temperatur in fünffach Schwefelkalium und schwefelsaures Kali:

$$4\,(KO\,S_2\,O_2) = 3\,KO\,SO_3 + KS_5,$$

so dafs die bei höherer Temperatur bereitete Schwefelleber kein unterschwefligsaures Salz enthält. Dieselben Erscheinungen treten bei der Soda ein, nur ist die Temperatur für die Leberbildung 275° und der Punkt, wo der Uebergang des unterschwefligsauren Salzes in schwefelsaures eintritt, liegt dem ersteren näher, als diefs beim Kali der Fall ist.

Bei der Einwirkung gelöster Alkalien auf Schwefel, bemerkten F. und G. stets eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff, selbst wenn die Luft auf's vollkommenste abgehalten wurde,

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVIII p. 86.

während nach lang fortgesetztem Kochen sich stets eine grofse Menge von unterschwefligsaurem Salze in der Flüssigkeit nachweisen liefs. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs sich hier, ähnlich wie beim Schwefelbarium und Schwefelcalcium, beim Kochen der Schwefelalkalimetalle Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium bildet, welches durch die Einwirkung von Schwefel in eine hohe Schwefelungsstufe unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff übergeführt wird.

Seewasser.

Forchhammer*) hat die Zusammensetzung des Seewassers untersucht und benutzte bei der Bestimmung des Chlors eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, deren Gehalt ihm genau bekannt war, indem er sie mit einem bestimmten Volumen Wasser vermischte, so lange dadurch ein Niederschlag entstand. Aehnlich benutzte er eine Lösung von Chlorbarium, um die Quantität der Schwefelsäure zu bestimmen. Das Wasser aus dem mittelländischen Meere, in der Nachbarschaft von Malta, hat Forchhammer als das salzreichste befunden; es enthält 37,177 Tausendtheile feste Stoffe, worin 20,046 Chlor enthalten. Der nördliche Theil des atlantischen Meeres hat einen sehr constanten Salzgehalt. Das in den Jahren 1844 und 1845 unter 60,61° und 62° nördlicher Breite zwischen 5° und 23° westlicher Länge von Greenwich gesammelte Wasser enthielt nach einer Mittelzahl 19,45 Tausendtheile Chlor, mit einem Salzgehalt von 35,59 Tausendtheilen.

Nach allen Küsten hin, selbst wenn sie kleinen Inseln angehören, nimmt der Salzgehalt bemerkbar ab. Bei Thorshavn

*) Berzelius Jahresbericht Bd. XXVI S. 391.

auf den Faröer-Inseln war der Chlorgehalt nur = 18,885. In dem Wasser der Nordsee stieg der Chlorgehalt nicht auf 19 Tausendtheile. Zwischen Bergen und den Orknay-Inseln war er = 18,997, und südwestlich von Lyersund war er nur 18,278. Im Kattegatwasser ist er noch niedriger, im August 1844 war er = 11,077 und zur Winterzeit an der Spitze von Schonen = 6,212.

Der Chlorgehalt im Meerwasser ist jedoch am wenigsten variirend; dagegen der der Schwefelsäure wechselnder. Bei den Prüfungen des Wassers aus dem atlantischen Meere, worin der Chlorgehalt nur in den Hunderttausendtheilen variirte, variirte der Schwefelsäuregehalt von 2,289 bis zu 2,436 Tausendtheilen. Der Gehalt an Kalkerde variirte von 0,595 bis zu 0,598, und der an Talkerde zwischen 2,116 bis 2,209. In dem Wasser des mittelländischen Meeres war der Kalkgehalt etwas gröfser, als in dem des atlantischen Meeres, von 0,640 bis 0,676; dagegen aber war der Gehalt an Talkerde nicht vermehrt, z. B. bei Gibraltar = 2,133, aber weiter hinein noch niedriger, z. B. um Malta = 2,074 und um Corfu = 1,826.

Alles Meerwasser enthält nach dem Filtriren kohlensauren und phosphorsauren Kalk aufgelöst. Auch Kieselerde, deren gröfster Gehalt aber nicht höher stieg als bis zu 0,03 Thl. auf 1000 Thl. von dem Wasser.

Bei der Untersuchung des tieferen Meerwassers an den Stränden, kam Forchhammer zu dem unerwarteten, aber constanten Resultate, dafs wenn der Grund Thonmergel ist und gleichzeitig kieselsaure Thonerde und kohlensaure Kalkerde enthält, das Wasser reicher an Kalkerde und ärmer an Talkerde wird. Ein Theil von dem kohlensauren Kalk wird gegen Talkerde aus der schwefelsauren Talkerde des Wassers ausgewechselt, indem sich ein Doppelsilicat von Thonerde und Talkerde bildet. Wo der Grund nur von Muscheln, Kreide oder Quarzsand gebildet wird, bleibt der Talkerdegehalt unverändert. Dieses

Verhalten trägt dazu bei, um in dem Seewasser den kohlensauren Kalk wieder zu ersetzen, welcher von den Schaalthieren daraus weggenommen wird, und welchen das Wasser nicht eher wieder aufnimmt, als bis die Schalen zerfallen und ihr Pulver mit dem Thon vermischt worden ist.

Arsensaure Ammoniak-Magnesia.

Levol *) hat analog der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia eine arsensaure Ammoniak-Magnesia durch Vermischen einer salmiakhaltigen Magnesialösung mit einer ammoniakalischen Lösung von arsensaurem Ammoniak dargestellt. Das Salz krystallisirt in kleinen Krystallen, ist in ammoniakhaltigem Wasser sehr schwer löslich, eignet sich daher wohl zur Scheidung der Arsensäure von der arsenigen Säure, welche letztere kein schwerlösliches Doppelsalz bildet.

Das Salz hat die Formel: NH_4O, $2MgO$, $AsO_5 + 10$ aq., geglüht verliert es 44,26 pC. Der Rückstand besteht aus: $2MgO$, AsO_5.

Magnesia gegen Vergiftung mit Arsenik.

Bussy **) theilte vor einiger Zeit der pharmaceutischen Gesellschaft zu Paris einen sehr interessanten Vergiftungsfall mit, welcher ihm durch den Apotheker Lepage in Gisors berichtet wurde.

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVII p. 501.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. August 1846, p. 81—86.

Ein Mann nahm Abends 11 Uhr einen Eßlöffel arsenige Säure; nachdem die Wirkungen sehr heftig eingetreten waren, wurde dem Vergifteten am anderen Morgen gebrannte Magnesia gegeben, die zuvor mit Wasser angerührt worden, so dafs er in einem Zeitraum von zehn Stunden ungefähr 3 Unzen davon in kleinen Dosen eingenommen hatte. Die Vergiftungserscheinungen nahmen ab und der Kranke war nach 24 Stunden, nachdem er eine beruhigende Arzenei bekommen, gerettet.

Die Untersuchung von Lepage ergab, dafs das vom Patienten Ausgebrochene sehr arsenikhaltig war, während in der davon abfiltrirten Flüssigkeit keine Spur davon durch den Marsh'schen Apparat nachgewiesen werden konnte.

Nach Bussy absorbirt die kohlensaure Magnesia die arsenige Säure nur in sehr geringem Grade, ebenso die sogenannte Henry-Magnesia (schwere Magnesia), sowie die stark gebrannte Magnesia. Dagegen absorbirt eine leicht gebrannte Magnesia, welche mit Wasser leicht zu einer gallertartigen Masse gesteht, die arsenige Säure so vollkommen, dafs eine Auflösung von arseniger Säure, mit solcher Magnesia behandelt, nachher filtrirt, vollkommen vom Gift befreit wird und sich im Filtrate keine Spur davon nachweisen läfst. Um 3 Gran Arsenik mit Magnesia zu präcipitiren, genügt 1 Drachme.

Das Hydrat des kohlensauren Kalkes.

Scheerer*) fand in einem Bach eine grofse Anzahl kleiner Krystalle, die nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier der Analyse unterworfen, durch Erhitzen einen Verlust von 48 pC. Wasser erlitten; das Rückständige bestand aus

*) Poggend. Annal. Bd. LXVIII S. 382.

kohlensaurem Kalk, der geringe Mengen von Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd und organische Stoffe enthielt. Hiernach wird die Zusammensetzung dieses Absatzes durch die Formel :

$$CaO\ CO_2 + 5\ HO$$

ausgedrückt. Die Krystalle wurden als Rhomboëder erkannt, zersetzen sich leicht, schon unter Wasser, wenn die Temperatur erhöht wird, indem sie in wasserfreien, einfach kohlensauren Kalk übergehen.

Rubinglas.

Rob. Böhme*) hat ein venetianisches Rubinglas analysirt, welches bei einem Droguisten in Wien gekauft war; es bestand in flachen runden Kuchen mit mehreren Stempeln bedruckt, welche das österreichische Wappen zeigten. Das Glas unterscheidet sich besonders dadurch von dem gewöhnlichen Rubinglase, dafs es sehr leicht flüssig ist und seine rothe Farbe beim Schmelzen nicht verliert.

Das Resultat der Analyse war :

Gold . . .	0,049
Zinnoxyd .	0,69
Eisenoxyd .	2,2
Bleioxyd .	22,93
Talkerde .	0,5
Kalk . .	3,8
Natron . .	5,79
Kali . . .	6,7
Kieselerde .	58,98
Arsenik .	Spur
	101,645.

*) Erdm. u. March. Journ. Bd. XXXVIII S. 335.

Künstliches Aventurin.

Frémy und Clémandot*) haben viele Versuche angestellt, den Aventurin darzustellen, und es gelang ihnen, durch zwölfstündiges Schmelzen und langsames Abkühlen einer Mischung von 300 Thl. gestofsenem Glas, 40 Thl. Kupferhammerschlag und 80 Thl. Eisenhammerschlag. Sie erhielten so einen zwar etwas matten Aventurin, doch war das in demselben suspendirte Kupfer, ähnlich wie bei dem venetianischen, in deutlich erkennbaren Octaëdern krystallisirt.

Böhmisches Glas.

Peligot**) hat mehrere Arten des böhmischen Glases einer Analyse unterworfen. Für das gewöhnliche böhmische Glas, von welchem er mehrere Sorten aus verschiedenen Gegenden untersuchte, fand er, dafs seine procentische Zusammensetzung durch folgende Zahlen ausgedrückt werden kann :

Kieselsäure .	76
Kali . . .	15
Kalk . . .	8
Thonerde .	1
	100.

Das böhmische Achatglas oder Reissteinglas, ein halb durchscheinendes Glas, vom Glanze des Achats, ohne den röthlichen Schein des mit phosphorsaurem Kalk bereiteten Milchglases, enthält in 100 Theilen :

*) Compt. rendus Bd. XXII p. 339.
**) Compt. rendus Bd. XXII p. 547.

Kieselerde	80,9
Kali	17,6
Thonerde und Spuren von Eisenoxyd	0,8
Kalk	0,7
	100,0.

Trotz des grofsen Kaligehalts wird das Glas von siedendem Wasser nicht angegriffen, es unterscheidet sich vom Fuchs'schen Wasserglase durch 10 pC. Kieselerde.

Das künstliche Aventurin aus den Fabriken von Biguglia zu Murano und Venedig, gab bei der Analyse :

Kieselerde	67,7
Kalk	8,9
Eisenoxydul	3,5
Zinnoxyd	2,3
Kupfer	3,9
Bleioxyd	1,1
Kali	5,5
Natron	7,1
Thonerde	Spuren
Magnesia	„
Phosphorsäure	„
Borsäure	„
	100,0.

Geblasene Spiegelgläser aus einer böhmischen Glasfabrik enthielten in 100 Theilen :

Kieselerde	67,7
Kalk	9,9
Thonerde	1,4
Kali	21,0
	100,0.

c) Metalle.

Auflöslichkeit der Thonerde in ammoniakalischem Wasser.

Malaguti und Durocher*) haben durch sehr ausführliche Versuche gezeigt, dafs die Thonerde, wenn sie durch Ammoniak ohne Ammoniaksalze gefällt wird, in bedeutender Quantität aufgelöst bleiben kann, nach längerer Zeit jedoch dennoch vollständig gefällt wird, wenn die atmosphärische Luft abgehalten wird und dafs die Menge des Ammoniaks in dem Mafse vermehrt werden mufs, als die Flüssigkeit verdünnter wird. Sie halten das Schwefelammonium für das beste Präcipitationsmittel, indem hierbei so wenig die Zeit, als die Verdünnung der Flüssigkeit von Einflufs ist.

Sie nahmen zu diesen Versuchen eine Auflösung von Ammoniakalaun, welche in jedem Cubiccentimeter 0,004 Grm. Thonerde enthielt, nahmen auf das Totalquantum, sowie auf die Menge des Ammoniaks und auf die Zeit, welche zwischen der Präcipitation und der Filtration verstrich, Rücksicht; die Temperatur war bei den Versuchen nur um einige Grade verschieden, wurde daher nicht weiter berücksichtigt.

50 Cubikcentimeter obiger Ammoniakalaunlösung, welche also 0,200 Grm. Thonerde enthalten, wurden, wie nachstehende Tabelle angiebt, behandelt und die daraus gefällte Thonerde bestimmt:

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVI p. 421.

..asser, Cubikcentimeter	55	50	415	400	110	110	110	110	110	110
Ammoniakflüsssigkeit, Cubikcentimeter .	5	10	5	20	5	5	10	10	20	20
Totalquantum, Cubikcentimeter	110	110	470	470	165	165	170	170	180	180
Zeit zwischen Filtration u. Präcipitat., Stund.	16	16	16	16	10	120	10 M.	120 St.	10 M.	120 St.
Gefällte Thonerde, Grm.	0,196	0,190	0,172	0,059	0,161	0,200	0,104	0,200	0,069	0,200.

Wasser, Cubikcentimeter	50	200	400
Schwefelammoniumlösung, Cubikcentimeter .	20	20	20
Zeit zwischen Filtration und Präcipitat., Min.	5	5	5
Gefällte Thonerde, Grm.	0,200	0,200	0,200.

Es ergiebt sich ferner aus einer anderen Tabelle, dafs die Fällung der Thonerde durch Ammoniak bei Gegenwart von grofsen Mengen Ammoniaksalz vollständig bewirkt werden kann.

Bereitung von Chromoxyd.

Barian*) mischt 4 Thl. saures, chromsaures Kali mit 1 Thl. Stärke und glüht das Gemenge in einem Tiegel gut durch, wascht dann das gebildete kohlensaure Kali aus und glüht nochmals. Das erhaltene Chromoxyd ist so rein, dafs es sich für die Glas- und Porcellanmalerei sehr gut verwenden läfst, wenn das angewendete chromsaure Kali frei von schwefelsaurem ist, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man das chromsaure Salz mit 3 Thle. Weinsäure kocht, nach Beendigung der Kohlensäureentwickelung mit Chlorbarium und Salzsäure auf Schwefelsäure prüft.

Basisch chromsaures Chromoxyd.

Es entsteht nach Rammelsberg**) durch Vermischen einer Chromalaunlösung mit der von neutralem chlorsaurem Kali; mit kaltem Wasser ausgewaschen, hat es eine braune Farbe, ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich in Salzsäure mit gelbgrüner Farbe, in Salpetersäure mit brauner Farbe, ebenso in kochender verdünnter Schwefelsäure; mit Kali gekocht, zersetzt es sich in Chromoxyd und Chromsäure, Ammoniak hat keine Wirkung darauf. Bei der Analyse gab das bei 100° getrocknete Salz 20,50 pC. Wasser, 74,07 pC. Chromoxyd und 5,43 pC. Sauerstoff. Die Formel : 3 $Cr_2 O_3$, 2 CrO_3 + 9 aq. verlangt 19,70 Wasser, 74,46 Chromoxyd und 5,84 Sauerstoff.

*) Revue scientif. et industr. Bd. XX S. 425.
**) Poggend. Annal. Bd. LXVIII S. 274.

Eisenoxydhydrat.

Wittstein*) hat gefunden, dafs das gefällte Eisenoxydhydrat : $Fe_2 O_3 + 3 HO$, welches sich frisch leicht in Essigsäure und Citronensäure etc. löst, diese Eigenschaft mit der Zeit selbst unter Wasser verliert. Der frisch gefällte Niederschlag erscheint unter dem Mikroscop als ein amorphes Pulver, längere Zeit unter Wasser aufbewahrt, bietet es das Ansehen einer krystallinischen Masse dar, die einzelnen Kryställchen sind dunkelgelb, lassen das Licht durch. Der Wassergehalt eines solchen Niederschlags ist nur halb so grofs und die Zusammensetzung des Niederschlags kann durch : $2 Fe_2 O_3 + 3 HO$ ausgedrückt werden. Es wäre daher wünschenswerth, dafs das in den Apotheken als Antidot gegen Arsenikvergiftungen vorräthig zu haltende Eisenoxydhydrat alle ½ Jahr neu bereitet würde.

Schwefelsaures Eisenoxyd.

Durch die Untersuchungen von Barreswil**) ergiebt sich, dafs das schwefelsaure Eisenoxyd, wenn es durch Erhitzung seine Löslichkeit in Wasser verloren hat, leicht wieder dieselbe erlangt durch Zusatz von kleinen Quantitäten Eisenvitriol, ähnlich wie das violette Chromchlorür durch geringe Mengen von weifsem Chromchlorür in Wasser löslich wird.

*) Buchner's Repertorium Bd. XLIII. S. 367.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. Bd. VII S. 431.

Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Metalle.

Maumené*) hat das bei dem Auflösen von Kupfer in concentrirter Schwefelsäure ungelöst bleibende schwarze Pulver untersucht. Barruel**) giebt an, dafs es nur aus Schwefelkupfer bestehe; nach den Analysen von M. hat es indessen eine nach der Dauer der Einwirkung wechselnde Zusammensetzung. So entsprach das zuerst gebildete braune Pulver nahezu der Formel: $Cu_2 S$; sehr bald aber enthält es Sauerstoff, und ein durch längere Einwirkung erhaltenes Pulver liefs sich etwa durch die Formel: $Cu_5 S_2 O = 2 Cu_2 S, CuO$ ausdrücken. Die Menge des Sauerstoffs nimmt fortwährend zu, und als Endproduct erhielt M.: CuS, CuO. Die Menge des Kupfers in dem zurückbleibenden Pulver beträgt etwa 2 pC. von der angewandten Kupfermenge. Aufserdem blieb bei vielen Versuchen, wenn nicht bei allen, ein gewisser Theil des Kupfers unangegriffen zurück. Ganz ähnlich verhält sich das Blei gegen concentrirte Schwefelsäure. Es bildet sich stets dabei ein Oxysulphür, was bei Wismuth, Zinn, Antimon und Arsenik nicht Statt findet. Es ist wahrscheinlich, dafs die Bildung der Sulphüre von der Einwirkung der schwefligen Säure auf das Metall herrührt, da ja bekanntlich schweflige Säure mit metallischem Kupfer nach längerer Zeit Schwefelkupfer bildet, wobei die Reaction sich auf folgende Weise ausdrücken läfst:

$$2 (SO_2 Cu) = CuO\ SO_3 + CuS.$$

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XX p. 311.

**) Journal de Pharm. T. XX p. 17.

Niobium und Pelopium.

H. Rose*) hat im Tantalit (Columbit) von Bodenmais in Baiern zwei neue Metalle entdeckt, deren Säuren sich der Tantalsäure sehr ähnlich verhalten, unter einander aber noch gröfsere Aehnlichkeiten zeigen; er gab ihnen daher den Namen *Niobium* und *Pelopium* (Niobe und Pelops, Kinder des Tantalus).

Das Pelopchlorid ist gelb, schmelzbarer und etwas flüchtiger als das ebenfalls gelbe Tantalchlorid, während Niobchlorid weifs, unschmelzbar und weniger flüchtig ist als beide.

Kalilauge löst das Tantalchlorid beim Erwärmen theilweise auf, löslicher ist das Pelopchlorid, Niobchlorid wird schon in der Kälte vollständig aufgelöst.

Eine Lösung von kohlensaurem Kali löst selbst beim Kochen die Tantalsäure nicht auf, Pelopchlorid löst sich sehr schwer, Niobchlorid leichter, wenn es damit gekocht wird.

Durch's Glühen wird die Tantalsäure nicht verändert, sie bleibt weifs, höchstens sehr schwach gelblich, Pelopsäure wird schwach gelblich, die Niobsäure wird stark gelb, beide werden beim Erkalten wieder weifs.

Im Wasserstoffstrom stark erhitzt, bleibt die Tantalsäure weifs, die Pelopsäure wird schwarz, noch mehr aber die Niobsäure.

In einem Strom von trockenem Ammoniak geglüht, wird die Tantalsäure unter Bildung von sehr wenig Wasser grau; die Pelopsäure und Niobsäure werden schwarz unter Bildung von vielem Wasser.

Im Schwefelwasserstoffstrome geglüht, wird die Tantalsäure schwach grau, ohne dafs man Wasserbildung bemerken kann;

*) Poggend. Annal. Bd LXIX S. 115.

hingegen werden Pelopsäure und Niobsäure in schwarze Schwefelmetalle verwandelt.

Schwefelwasserstoffgas schwärzt in der Kälte Tantalchlorid und Niobchlorid nicht; Pelopchlorid schwärzt sich, beim Erhitzen werden alle drei in Schwefelmetalle verwandelt.

Die Chloride der drei Metalle in Ammoniakgas geglüht, scheiden Metalle ab, das metallische Pelopium hat Aehnlichkeit mit dem Tantal.

Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, lösen sich die geglühten Säuren auf und der Flufs ist in Wasser auflöslich. Natronhydrat schmilzt nicht damit zusammen, dennoch lösen sich die geglühten Massen in vielem Wasser, welche Auflösungen durch Natronlauge getrübt werden, so dafs bei vorsichtigem Vermischen die Natronsalze krystallisirt erhalten werden können.

Das niobsaure Natron krystallisirt am besten, ist am beständigsten, seine wässerige Lösung kann gekocht und abgedampft werden, ohne sich zu trüben, während die wässerige Lösung des pelopsauren und tantalsauren Natrons erhitzt, sich unter Abscheidung eines sauern weifsen Salzes trübt. Durch's Glühen verlieren die Salze ihre Löslichkeit in Wasser.

Tantalsaures Natron in einem Strom von Schwefelwasserstoff geglüht, bleibt weifs; niobsaures Natron wird in Schwefelniob von schwarzer Farbe übergeführt, ebenso verhält sich pelopsaures Natron.

Galläpfeltinctur bewirkt in der durch Schwefelsäure oder Salpetersäure sauer gemachten Auflösung des tantalsauren Natrons einen lichtgelben Niederschlag, in der des pelopsauren einen orangengelben, während in der des niobsauren Natrons ein dunkelorangenrother Niederschlag entsteht.

Ferrocyankalium bewirkt in der angesäuerten Lösung der pelopsauren Alkalien einen bräunlichrothen Niederschlag, in der des tantalsauren Alkalis einen gelben, in der des niobsauren Alkalis einen rothen Niederschlag.

Wird eine Auflösung von tantalsaurem Alkali mit einem Ueberschufs von Salzsäure versetzt, so löst sich die abgeschiedene Tantalsäure zu einer opalisirenden Flüssigkeit auf, aus welcher Schwefelsäure die Tantalsäure selbst beim Kochen unvollständig abscheidet. Die Lösung von pelopsaurem Alkali verhält sich ebenso, doch fällt Schwefelsäure die Pelopsäure vollständig. Die Niobsäure löst sich unter denselben Umständen sehr unbedeutend in überschüssiger Salzsäure, und Schwefelsäure bewirkt schon in der Kälte eine vollständige Abscheidung.

Eine Auflösung von niobsaurem Alkali mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert und mit metallischem Zink zusammengebracht, nimmt eine blaue Farbe an, ebenso die Auflösung eines pelopsauren Alkalis, doch ist hier die Schwefelsäure durchaus nöthig. Tantalsaures Alkali ebenso behandelt, giebt selbst bei Anwendung von Schwefelsäure keine blaue Reaction. Tantalchlorid zeigt jedoch diese Farbenveränderung.

Vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen, lösen sich die Säuren auf; in der inneren Flamme giebt die Niobsäure ein blaues Glas, die Pelopsäure ein braunes, die Tantalsäure ein farbloses Glas.

Nickel.

Genth*) giebt an, um Nickel bei Gegenwart von Kobalt durch das Löthrohr zu erkennen, eine kleine Boraxperle an einem Platindrahte mit den Oxyden völlig zu sättigen, dann einem anhaltenden Reductionsfeuer auszusetzen, wodurch

*) Erdmann und Marchand's Journ. Bd. XXXVII S. 197.

Nickel metallisch in der Perle abgeschieden wird; hängt man dann den Platindraht in seiner Mitte an einen Coconfaden oder Haar, so wird die Perle, wenn Nickel vorhanden ist, von Magneten angezogen.

Neusilber.

Das Neusilber fängt an, wegen seines silberhaltigen Aussehens und wegen seines Vermögens, in der Luft unangegriffen zu bleiben, das Messing allgemein zu verdrängen. Es ist eine Legirung von Kupfer, Zink und Nickel. Man wendet 8 Thl. Kupfer auf $2\frac{1}{2}$ Thl. Zink an, von dem jedoch bei dem Zusammenschmelzen die Hälfte wegraucht. Mit einem Zusatz von 2 Thl. Nickel erhält man ein weifses, jedoch etwas gelbliches Metall, welches die schlechtere Sorte Neusilber ausmacht. Mit 3 Thl. Nickel bekommt das Metall das Ansehen von zwölflöthigem Silber, und es ist dann das allgemein angewandte. Mit 4 Thl. Nickel erhielt es das Ansehen von weifsgekochtem, bergfeinem Silber. Mit 6 Thl. Nickel läfst es sich im Ansehen nicht von feinem Silber unterscheiden, indem es selbst beim Poliren den bläulichen Glanz desselben annimmt. Aber dieser gröfsere Zusatz wird selten gemacht, theils wegen der Kostbarkeit, und theils weil die Legirung dadurch gar zu strengflüssig wird; und wenn der Nickel nicht frei von Arsenik ist, so wird es hierdurch zu spröde, um bearbeitet werden zu können *).

*) Berzelius Jahresbericht Bd. XXVI S. 201.

Reinigung des Quecksilbers.

Ulex*) bedient sich zur Reinigung des Quecksilbers einer Auflösung von Eisenchlorid, schüttelt 2 Pfund Quecksilber mit 1 Loth officineller Eisenchloridlösung von 1,48 specifischem Gewicht. Das Quecksilber wird dadurch sehr fein vertheilt, und es wird die Einwirkung auf die leichter oxydirbaren Metalle beschleunigt, indem sich Quecksilberchlorür bildet, welcher sich zwischen die einzelnen Tropfen legt. Es reicht hin, das Quecksilber zehn Minuten damit zu reiben, dann mit Wasser abzuspülen; das Quecksilber, nachdem es abgetrocknet worden, vereinigt sich leicht wieder durch gelindes Erwärmen.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber.

J. Jacobsen**) hat den weifsen Niederschlag, welcher beim Vermischen einer sauren, schwefelsauren Quecksilberoxydlösung mit wenig Schwefelwasserstoffwasser entsteht, einer Untersuchung unterworfen. Er süfste denselben einmal mit kaltem Wasser aus, ein anderes Mal mit kochendem so lange, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure und kein Quecksilber nachgewiesen werden konnte. Der mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag behält seine weifse Farbe beim Trocknen im Wasserbade, nur zeigte sich auf seiner Oberfläche ein gelblicher Anflug. Der mit kochendem Wasser bereitete Niederschlag nahm nach und nach eine gelbliche Farbe an, änderte aber seine Farbe beim Trocknen bei 100° nicht weiter.

*) Archiv. de Pharmacie 2. St. Bd. XLVI S. 19.

**) Poggend. Annal. Bd. LXVIII S. 411.

Der mit kaltem Wasser bereitete Niederschlag bei 100° getrocknet, gab bei der Analyse :

Schwefel	8,91
Quecksilber	79,01
Sauerstoff	12,08.

Der mit kochendem Wasser bereitete Niederschlag gab :

Schwefel	8,99
Quecksilber	80,87
Sauerstoff	10,14.

Es berechnet sich aus beiden Niederschlägen die Formel :

$$HgS + 2\,HgO,\,SO_3,$$

welcher die Zahlen :

Schwefel	8,56
Quecksilber	80,80
Sauerstoff	10,64

für 100 Theile entsprechen.

Quecksilberoxyd und Ammoniak.

E. Millon*) hat die Verbindungen des Quecksilberoxydes mit Ammoniak einer Untersuchung unterworfen und hat gefunden, dafs diese Verbindung wie eine Base sich verhält, sich mit Wasser verbindet, mit Säuren constantere Verbindungen eingeht. Wird nämlich Quecksilberoxydhydrat mit Ammoniakflüssigkeit behandelt, so bildet sich sogleich eine Verbindung von rein gelber Farbe, bei kohlensäurehaltigem Ammoniak sieht die Verbindung weifs aus.

*) Compt. rendus T. XXI p. 826.

Die rein gelbe Verbindung kann durch die Formel:

$$3\ HgO + Hg\ N\ H_2 + HO + 2\ HO$$

ausgedrückt werden; über Schwefelsäure im Vacuum verliert sie 2 Aeq. Wasser, wird braun, läfst sich dann an der Luft unverändert aufbewahren, bei 100—130° verliert sie noch 1 Aeq. Wasser. Die gelbe wasserhaltige Verbindung zieht aus der Luft Kohlensäure an und wird weifs. Diese Verbindung treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus, wird nur durch die stärkste Kalilauge in der Siedehitze zersetzt, während verdünnte Kalilauge ohne Wirkung darauf ist. Die getrocknete braune Verbindung wird nur durch Schmelzen mit Kalihydrat in Stickstoff, metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zersetzt. Diese Base verbindet sich mit constanten Mengen von Kohlensäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, deren Verbindungen durch nachstehende Formeln ausgedrückt werden können:

Wasserfreie Basis	$3\ HgO + Hg\ NH_2$.
Ueber Schwefelsäure getrocknet	„ „ „ „ $+ HO$.
Wasserhaltige Basis	„ „ „ „ $+ HO + 2$ aq.
Carbonat bei 135° getrocknet	„ „ „ „ $+ CO_2$.
Carbonat wasserhaltig	„ „ „ „ $+ CO_2 +$ aq.
Oxalat	„ „ „ „ $+ C_2\ O_3$.
Sulphat	„ „ „ „ $+ SO_3$.
Nitrat	„ „ „ „ $+ NO_5 +$ aq.
Bromat	„ „ „ „ $+ BrO_5$.
Chlorür	$2\ HgO, HgCl, Hg\ NH_2$.
Jodür	$2\ HgO, HgJ, Hg\ NH_3$.

Das von G. Mitscherlich analysirte Doppelnitrat, welches durch die Formel:

$$NO_5 + 2\ HgO + NH_3$$

ausgedrückt wurde, würde demnach eine Verbindung des Nitrates mit salpetersaurem Ammoniak seyn

$$= NO_5, NH_3, HO + NO_5\ 3\ HgO, Hg\ NH_2,$$

ebenso ein anderes von Mitscherlich analysirtes Salz

$$= 4\ HgO + 3\ (NH_4O\ NO_5)$$

würde demnach seyn :

$$2\ (NH_4O\ NO_5) + 3\ HgO,\ Hg\ NH_2,\ NO_5 + 2\ aq.$$

Schwefelsaures Quecksilberoxyd mit einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak behandelt, löst sich völlig auf und liefert beim Abdampfen über Kalk ein Salz von prismatischen Krystallen, welches getrocknet durch die Formel :

$$NH_4\ O\ SO_3 + 3\ HgO,\ Hg\ NH_2\ SO_3$$

ausgedrückt wird.

Ueber das Spratzen des Silbers.

H. Rose*) hat über das Spratzen des Silbers viele Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dafs diese Erscheinung nicht allein bei Zutritt der atmosphärischen Luft Statt findet, sondern man beobachtet sie auch unter Salzdecken von 1 Zoll Höhe, also dick genug, um den Sauerstoff der Atmosphäre abzuhalten; in diesem Falle aber mufs das Salz einen Körper enthalten, der erst bei sehr hoher Temperatur Sauerstoff abgiebt; es mufs ferner die Salzdecke aus leicht flüssigen Salzen bestehen, die später erstarren als das Silber.

Beim Schmelzen des Silbers unter Kochsalz, findet kein Spratzen Statt; setzt man diesem aber Salpeter zu, so tritt die Erscheinung ein; chlorsaures Kali bewirkt dasselbe nicht, indem es seinen Sauerstoff eher völlig abgiebt, als das Silber schmilzt. Aus diesen Umständen erklärt sich auch, dafs bei der Reduction des Chlorsilbers mit kohlensaurem Kali kein Spratzen Statt findet. Die Sauerstoffentwickelung findet nämlich bei einer Temperatur Statt, bei der das Silber noch nicht geschmolzen ist, erst zuletzt, wenn man stärkeres Feuer giebt, schmilzt das poröse reducirte

*) Poggend. Annal. Bd. LXVIII S. 274.

Silber zusammen, findet dann aber in dem geschmolzenen Chlorkalium keinen Sauerstoff mehr, mit welchem es sich verbinden könnte, der Sauerstoff der Luft ist aber durch die Salzdecke abgehalten. Unter sehr zähe flüssigen Salzdecken findet ebenfalls kein Spratzen Statt, wenn auch hinreichend Sauerstoff zugefügt wurde.

Ferner zeigt R., dafs das Silber, unter Kochsalz geschmolzen sich in nicht unbeträchtlichen Mengen darin als Chlorsilber auflöst, wobei wahrscheinlich Natrium verflüchtigt wird. Kupfer löst sich als Kupferchlorür noch leichter in Kochsalz als Silberchlorür, und schützt gleichsam dasselbe gegen den Angriff durch das Salz.

Salpetersaures Silberoxyd.

Schaffner bestreicht *) die Höllensteinformen vor dem Ausgiefsen des geschmolzenen Silbersalpeters mit fein gepulverter Talkerde, indem er dieselbe mittelst eines Läppchens aufträgt, dadurch vermeidet er, dafs das Präparat auf der Oberfläche grau wird, was bei Anwendung von Mandelöl stets der Fall ist.

Zinnoxydul.

Roth **) giebt folgende Bereitungsmethode von Zinnoxydul in seiner rothen Modification an. Man bereitet das weifse Zinn-

*) Jahrbuch der Pharm. Bd. XII S. 285.

**) Berzelius Jahresbericht Bd. XXVI S. 195.

oxydulhydrat, wascht es gut aus und digerirt es bei einer Temperatur von 56° mit einer Auflösung von Zinnoxydul in Essigsäure, welche einen geringen Ueberschufs an freier Säure und ungefähr ein specifisches Gewicht von 1,06 hat. Das Zinnoxydul geht in schwere, harte Krystallkörner über, welche zerrieben ein grünbraunes Pulver geben, sie entzünden sich beim Erhitzen und schwärzen sich im Sonnenlicht sehr leicht; gegen chemischen Reagentien verhalten sie sich wie Zinnoxydul.

Verbindungen des Zinns mit Jod und Chlor.

Henry*) hat die Verbindungen des Zinns mit Jod untersucht und gefunden, dafs sich beim Erhitzen des Zinns mit seinem doppelten Gewichte Jod zwei Verbindungen bilden, von denen die eine, das Jodür, in Wasser schwer löslich ist ohne zersetzt zu werden und bis zum Rothglühen erhitzt werden kann ohne zu sublimiren, während die andere, das Jodid, durch Wasser leicht zerlegt wird und bei 180° C. sublimirt; beide Verbindungen lassen sich durch Sublimation trennen, das Jodür bildet geschmolzen eine tiefrothe Masse von krystallinischer Textur; sie liefert ein glänzendrothes, der Mennige ähnliches Pulver. Bei der Analyse gaben 100 Theile 34,76 Zinn, woraus sich die Formel SnJ berechnet. Ein auf nassem Wege bereitetes Zinnjodür durch Kochen von Zinnchlorürlösung mit Jodkalium, bildete gelbe nadelförmige Krystalle, verlor durch's Erhitzen Wasser und schmolz zu einer rothen Masse zusammen.

*) Philosoph. Trans. 1845 p. 363 und Erdmann und Marchand Bd. XXXVIII S. 52.

Das Zinnjodid wurde auf nassem Wege durch Kochen von Zinnchlorür und gleichen Theilen Jod mit wenig Wasser in rothen Krystallen erhalten. Das durch Sublimation dargestellte Jodid bildet orangerothe glänzende Krystalle, die bei der Analyse 79,99 Jod und 19,19 Zinn gaben, woraus sich die Formel SnJ_2 berechnet.

Beim Kochen einer Lösung von Zinnchlorür in Wasser mit Jod scheidet sich, wenn die Lösung concentrirt ist, Zinnjodür ab, das Filtrat liefert aber beim Abdampfen und Erkalten Krystalle von Zinnjodür-Zinnchlorür mit seidenartigem Glanze und strohgelber Farbe, sie zersetzen sich mit Wasser behandelt und sind nicht flüchtig, gaben bei der Analyse 12,63 Chlor, 45,86 Jod, 42,16 Zinn, woraus die Formel : SnCl + SnJ sich berechnet.

Bei dieser Gelegenheit hat H. den Wassergehalt des krystallisirten Zinnchlorürs nochmals bestimmt und hat dafür die Formel : SnCl + 2 HO gefunden.

Darstellung des reinen Antimonmetalls.

Wittstein*) benutzt das Algarothpulver, indem er dasselbe mit Kohle reducirt, um ein von Arsen und Blei freies Antimonmetall darzustellen. Er löst 2 Thl. Schwefelantimon in 8 Thle. käuflicher Salzsäure von 1,13 pC., setzt nach völliger Austreibung des Schwefelwasserstoffes 1 Thl. käufliche Salpetersäure dazu und kocht, bis keine salpetrigsauren Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten verdünnt er mit 4 Thle. Wasser, filtrirt

*) Buchner's Repertorium Bd. XLIV S. 45.

und fällt mit vielem Wasser, das Agarothpulver wird ausgewaschen, dann mit $^1/_3$ Thl. Soda digerirt und mehrmals ausgewaschen und getrocknet. Das Algarothpulver wird mit $^1/_3$ seines Gewichtes Kohlenpulver vermengt, in einem hessischen Tiegel geglüht, nachdem man eine Schicht von 2 Zoll Kochsalz darüber gebreitet hat. Ein Pfund Schwefelantimon gab als höchste Ausbeute 11 Unzen reines Metall.

Goldgehalt des Rheinsandes.

Nach Daubrée*) kommt der Goldgehalt des Rheinsandes etwa dem der Eder in Hessen gleich und verhält sich zu dem des Sandes in Sibirien und Chili wie 1 : 10 : 37. Dennoch ist die Gesammtmasse des Goldes im Rhein sehr grofs. Ein Kubikmeter gewöhnlichen Kieses, 1800 Kilogramm wiegend, enthält durchschnittlich 0,0146 Grm. Gold; also sind in der goldführenden Schicht zwischen Rheinau und Philippsburg die 123 Kilometer lang, 4 Kilometer breit und 5 Meter tief ist, 35916 Kilogramm des edlen Metalls (wovon etwa 22000 auf Baden und Rheinbaiern kommen. Die Gesammtmasse des Goldes zwischen Basel und Mannheim beträgt etwa 52000 Kilogramm, zum Werth von 166 Millionen Francs, wovon aber mehr als zwei Drittel auf den mit Ackerland gemengten Kies kommen. Die jährliche Ausbeute beträgt nur 45000 Franks.

*) Poggend. Annal. Bd. LXVIII S. 582.

Ueber die Zusammensetzung des Grubengases in den Steinkohlengruben von Newcastle.

Graham*) untersuchte das explodirende Grubengas aus zwei verschiedenen Steinkohlengruben, nach der gewöhnlichen endiometrischen Methode mit Sauerstoff, und fand dabei folgende Zusammensetzung:

		I.	II.
Leichter	Kohlenwasserstoff	94,2	82,5
	Stickstoff	4,5	16,5
	Sauerstoff	1,3	1,0
		100,0	100,0
Gefundenes specifisches Gewicht		0,5802	0,6306
Berechnetes	» »	0,5813	0,6327.

79 Volum des letzteren Gases wurden mit dem gleichen Volum Chlorgas gemischt und hierauf mit Kali gewaschen, wobei sie zu 75 Volum abnahmen, woraus man auf die Gegenwart von 4 Vol. ölbildendem Gas schliefsen könnte; aber ein vergleichender Versuch mit reinem Gas aus essigsauren Salzen gab dasselbe Resultat. Ferner leuchtet Phosphor stark in diesem Gas, was die Gegenwart von $^1/_{400}$ ölbildendem Gas hindern würde.

Da es ferner von Platinschwarz, bei Zusatz von Sauerstoff, durchaus nicht oxydirt wird, so kann weder Kohlenoxyd noch Wasserstoffgas in ihm enthalten seyn, indem das leichte Kohlenwasserstoffgas nach G.'s Versuchen unter diesen Umständen nicht oxydirt wird, aber auch die Oxydation selbst der geringsten Menge der beiden andern Gase nicht hindert. Auch war keine Kohlensäure vorhanden.

*) Phil. Mag. Bd. 28 S. 437.

Ueber die Fällung des Goldes in metallischem Zustande; von *Barnal* *).

Die bekannten Vergoldungen auf nassem Wege beruhen auf der allgemeinen Erscheinung der Fällung der Metalle durch leichter oxydirbare, wobei ein Austausch der Metalle nach ihren Aequivalenten Statt findet. Dieses schon von Bergmann bei der Fällung des Kupfers durch Eisen an's Licht gestellte Gesetz hat man bis jetzt bei dem technischen Verfahren des Vergoldens nicht anwendbar zu machen gesucht. Einestheils liegt ein Hindernifs, eine regelmäfsige Vergoldung zu erhalten, in der nicht immer leichten Auflöslichkeit des leichter oxydirbaren Metalls. Diese Bedingung ist nach Becquerel's Angaben dadurch zu erfüllen, dafs man verdünnte Lösungen und eine schwach saure Lösung des auszufällenden Metalles anwendet. Es ist aber klar, dafs namentlich in solchen Fällen, wo man fein ausgearbeitete Gegenstände zu vergolden hat, durch den Säureüberschufs Nachtheile entstehen müssen, und schon Baumé suchte diesem Uebelstande durch Herstellung einer neutralen Goldlösung abzuhelfen. Da dieses in der Technik indessen nicht so leicht gehörig ausgeführt wird, so liegt es wohl hierin, dafs die Vergoldungen auf diesem Wege nicht immer günstig ausfielen und dafs das Verfahren in Vergessenheit kam. Auch ist zu berücksichtigen, dafs für jedes Aequivalent auszufällendes Gold 3 Aeq. Kupfer erforderlich sind, und dafs somit eine so grofse Menge Metall aufgelöst werden mufs, dafs feine Gegenstände dadurch sehr leiden müssen.

Seitdem man damit beschäftigt war, ein besseres Verfahren für die Vergoldung ausfindig zu machen, ist das Elkington'sche

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIX S. 116 und Ann. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVIII.

bekannt geworden und vielfach angewandt. Dennoch sind die Bedingungen bei diesem Verfahren noch nicht zur Genüge auseinandergesetzt. Die ganze Operation des Vergoldens zerfällt in vier Abtheilungen, in die Herstellung des Bades, die Präparatur der zu vergoldenden Gegenstände, in das Eintauchen und die Hervorhebung des Goldglanzes.

Um das Bad herzustellen, löst man Gold in Königswasser und verdampft die überschüssige Säure so viel als möglich. Hierauf kocht man in einem gufseisernen Topfe, der durch ein altes Bad vergoldet ist, das 200fache Gewicht des angewandten Goldes Wasser und schüttet die eine Hälfte von dem 60fachen Gewichte des angewandten Goldes doppelt-kohlensauren Kalis in das Wasser, die andere Hälfte aber in die Schale, in welcher sich die Goldlösung befindet. Wenn diese letztere Flüssigkeit nicht mehr aufbraust, schüttet man dieselbe in den Topf und läfst sie zwei Stunden lang kochen, indem man das durch Verdunsten entweichende Wasser stets ersetzt. Während dieser Zeit verwandelt sich die gelbe Farbe der Flüssigkeit in eine grüne, und nun erst taucht man die Gegenstände in diese Flüssigkeit, in welcher sie in einigen Secunden vergoldet werden. Schon bevor man Gegenstände eintaucht und während der ganzen Dauer der Vergoldung schlägt sich ein schwarzes Pulver aus der Flüssigkeit nieder und setzt sich nach dem Kochen derselben ab.

Dieses Pulver ist von Figuier für Goldoxydul gehalten, aber die damit angestellten Analysen zeigten, dafs diese Ansicht nicht richtig sey und dafs in dem Niederschlage noch ein bedeutender Theil in Salpetersäure mit Brausen auflöslicher Bestandtheile enthalten war, in welchem sich kohlensaurer Kalk, kohlensaures Kupferoxyd, Cassius's Purpur und Chlorkalium fanden. Die ganze gefundene Menge des Goldes aber zeigte, als sie mit der des dafür aufgelösten Kupfers verglichen wurde, das Verhältnifs von Au_2 gegen Cu_2. Hieraus geht hervor, dafs,

wenn das Gold in der Flüssigkeit als Goldoxydul enthalten wäre, wie es nach der Ansicht von Wright und Elkington durch Reduction des Goldchlorids durch zufällige organische Materien der Fall seyn soll, sich Kupferchlorür dafür bilden müfste.

Diese Reduction durch organische Materien mag immerhin häufig vorkommen, ist aber unwesentlich, und dafs nicht das Gold als Oxydulsalz in der Flüssigkeit enthalten seyn kann, lehrt ein Versuch von Figuier, welcher aus der alkalischen Lösung das Gold mittelst Chlorbarium als Goldoxyd fällte. Diese Reduction scheint vielmehr während der Dauer des Vergoldens selbst allmälig einzutreten, und es scheint ein Theil des Chlors im Goldchlorid hierbei eben so wie freies Chlor auf das Alkali einzuwirken, so dafs dann das Gold stets nur in geringer Menge als Oxydul in der Auflösung, neben gebildeten chlorsauren oder unterchlorigsauren Salzen, enthalten ist. Diese Ansicht gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dafs die Menge an kohlensaurem Kali, die nach dieser Ansicht viel zu grofs ist, in der That noch mehrmals mit Goldchlorid versetzt werden kann und dafs sich schliefslich in der endlich dadurch unbrauchbar gewordenen Lauge nur Chlorkalium und chlorsaures Kali findet. Die Dicke des Goldüberzugs ist, wenn man gut von Oxyd befreites Kupfer vergoldet, sehr gering. Man kann sie aber dadurch verstärken, dafs man mit einem gut gereinigten Kupfer ein schlecht gereinigtes mittelst eines Kupferdrahtes in Verbindung setzt. Das zweite Stück erzeugt dann durch chemische Wirkung eine Ausscheidung von Gold in Pulverform und durch seine fortwährende Auflösung einen elektrischen Strom, durch welchen sich die anfangs dünne Goldschicht auf dem ersteren Stücke immer mehr verstärkt. Diese letztere Bemerkung erklärt auch die Art der Vergoldung, auf welche Normand ein Brevet nahm.

Die Normand'sche Vergoldung besteht darin, dafs man

das zu vergoldende Silber in das siedende Bad eintaucht und dieses mit einem oder einigen Kupferdrähten in Verbindung setzt und mit diesen Stücken das Bad umrührt. Zuerst färbt sich das Silber schwarz und nun entfernt man die Kupferdrähte und läfst sie in dem siedenden Bade so lange, bis sie hinreichend gelb erscheinen. Man polirt die Stücke von Neuem, entfernt den abgesetzten Niederschlag, bringt das Bad von Neuem zum Sieden, wirft die Stücke hinein und rührt mit einem Kupferstabe über denselben. Ist die Farbe noch nicht hinreichend, so wiederholt man das Verfahren. Wenn man das Silber auf diese Weise dreimal schwarz anlaufen läfst, so kann man es bis zu lebhaftem Roth vergolden.

Demnach konnte man nach diesem Verfahren das Silber nur bis zu einer gewissen Stärke vergolden. Die vorhin gemachte Bemerkung aber führte auf ein Verfahren, die Goldschicht beliebig stark auf das Silber niederzuschlagen. Die Ursache, wefshalb die Vergoldung bald ihre Grenze erreichte, lag darin, dafs das Kupfer selbst sich vergoldete, und als, um dieses zu verhüten, ein schlecht von Oxyd befreites Kupfer angewandt wurde, konnte auf ein gut mit Quecksilbervergoldung bedecktes Lorgnon noch so viel Gold gefällt werden, dafs das darauf niedergeschlagene Gold das zehnfache von dem ersten Ueberzuge betrug. Man kann daher schon vergoldete Gegenstände nochmals auf diese Weise übergolden.

Noch besser, als die Vergoldung des Silbers bei Berührung mit Kupfer eingeleitet wurde, geschah dieses bei Berührung mit Zink. Je gröfser das Zinkstück ist, desto schneller geht die Vergoldung vor sich, sie wird durchaus cohärent und geht unter dem Polirstahl nicht ab.

Um Eisen zu vergolden, zeigte sich die Berührung mit Blei aufserordentlich günstig. Das Blei wirkte in dem alkalischen Bade überhaupt am besten, um andere Metalle negativ zu machen,

was sich aus der Auflöslichkeit seines Oxyds in dem kohlensauren Alkali erklärt. Das Eisen sowohl wie der Stahl kann hierin mit einer sehr starken Goldschicht bedeckt werden.

Es ist von Interesse, zu wissen, welche Metalle für sich, oder je zwei combinirt, in der alkalischen Flüssigkeit sich vergolden; in der nachstehenden Tabelle sind eine Menge von Versuchen hierüber aufgezählt.

Eingetauchte Metalle.	*Resultate.*
Platin	Keine Vergoldung.
Silber	Nach langer Zeit schwache Vergoldung.
Eisen	Nach langer Zeit schwache Vergoldung.
Zinn	Schwache Vergoldung, Entstehung von Goldpurpur.
Kupfer	Schnelle Vergoldung, namentlich bei reiner Oberfläche.
Zink	Keine Vergoldung, sondern ein schwarzer Niederschlag.
Blei	Wie voriges Resultat.

Zu zwei combinirte Metalle.	
Platin / Silber	Vergoldung auf Silber.
Platin / Eisen	Langsame und schwache Vergoldung beider Metalle.
Platin / Zinn	Schwache Vergoldung beider Metalle.
Platin / Kupfer	Schnelle Vergoldung beider Metalle.
Platin / Zink	Schnelle Vergoldung des Platins und schwarzer Niederschlag auf dem Zink.
Platin / Blei	Das vorige Resultat, nur noch entschiedener.

Silber Eisen	Nach langer Zeit eine schwache Vergoldung.
Silber Zinn	Schwache Vergoldung.
Silber Kupfer	Schnelle Vergoldung des Kupfers und gute, aber langsame Vergoldung des Silbers.
Silber Zink	Starke und schnelle Vergoldung des Silbers, schwarzer Absatz auf dem Zink.
Silber Blei	Dasselbe Resultat, nur noch entschiedener.
Eisen Zinn	Beide Metalle vergoldet, das Eisen haltbar, das Zinn nur lose.
Eisen Kupfer	Schnelle und starke Vergoldung des Eisens, die des Kupfers wie gewöhnlich.
Eisen Zink	Keine Vergoldung und schwarzer Absatz auf dem Zink.
Eisen Blei	Unmittelbare und schöne Vergoldung des Eisens und schwarzer Absatz auf dem Blei.
Zinn Kupfer	Schwache Vergoldung des Zinns und gewöhnliche des Kupfers.
Zinn Zink	Goldpurpur auf beiden Metallen.
Zinn Blei	Dasselbe Resultat.
Kupfer Zink	Vergoldung des Kupfers in stets zunehmender Dicke.
Kupfer Blei	Dasselbe Resultat.
Gut gereinigtes Kupfer Schlecht gereinigtes Kupfer	Auf ersterem eine ununterbrochen zunehmende Vergoldung.
Zink Blei	Schwache und lose, dem Blei anhängende Vergoldung; aufserdem Absatz eines schwarzen Pulvers auf beiden Metallen.

Hieran knüpfen sich noch die für praktische Anwendungen zu beobachtenden Bemerkungen, dafs in dem Elkington'schen Bade vergoldetes Eisen den Goldüberzug wieder verliert, wenn man es mit Zink berührt, und dafs vergoldetes Silber sich wieder entgoldet, sobald es auf den Boden des eisernen Topfes, in welchem man gewöhnlich vergoldet, fällt. Es würden viele Uebelstände vermieden, wenn die Vergoldung in einem grofsen Porcellangefäfse vorgenommen wurde.

Aus dem Vorhergehenden findet man, dafs man das Elkington'sche Bad sehr vielfältig zur Vergoldung anwenden kann; die Einfachheit dieses Verfahrens ist der Anwendung der elektrischen Säule bei andern bekannten Vergoldungsmethoden vorzuziehen.

Ueber die Einwirkung des Wassers auf Chlormetalle; von *Heinrich Rose* *).

Die Chlormetalle, deren entsprechende Oxyde Basen und nicht Säuren bilden, verhalten sich in ihren Auflösungen so ähnlich den ihnen entsprechenden Sauerstoffsalzen, dafs bekanntlich noch jetzt viele Chemiker bei der Auflösung jener Chlormetalle eine Wasserzersetzung annehmen. Der Verfasser hatte schon vor einiger Zeit durch Versuche gezeigt, dafs diese Annahme unwahrscheinlich sey; in neuerer Zeit hat er einige Untersuchungen angestellt, durch welche die Ansicht, dafs die Chlormetalle, die basischen Oxyden entsprechen, bei ihrer Auflösung in Wasser keine Zersetzung erleiden, sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Der Verfasser fand nämlich, dafs mehrere dieser Chlormetalle in ihrer Auflösung in Wasser nicht so vollkommen alle

*) Berichte d. Berl. Academ. 1846.

Eigenschaften der wässerigen Auflösungen der ihnen entsprechenden Sauerstoffsalze theilen, wie man es allgemein annimmt. Zu diesen Chlormetallen gehören einige, deren Metalle man zu der Klasse von Metallen rechnet, welche man edle nannte. Mehrere schwache Sauerstoffbasen, welche aus den wässerigen Auflösungen der schwefelsauren und salpetersauren Oxyde dieser Metalle die Oxyde fällen, sind nicht im Stande, die Auflösungen der Chloride zu zersetzen.

Am deutlichsten zeigt sich diefs bei den Verbindungen des *Quecksilbers*. Das Oxyd dieses Metalles ist eine so schwache Base, dafs selbst Wasser es aus seinen Verbindungen mit Sauerstoffsäuren fällen kann. Das Wasser tritt in diesen Fällen als Base auf und scheidet die schwächere Base, das Quecksilberoxyd, aus den schwefelsauren und salpetersauren Salzen theils als basisches Salz, theils als Oxyd aus. Das Quecksilberchlorid wird hingegen durch Wasser bekanntlich nicht zersetzt, auch nicht bei erhöhter Temperatur. — Das Quecksilberchlorid verhält sich also gegen Wasser auf eine andere Weise, wie die Chloride des Wismuths und des Antimons, welche, während die Sauerstoffsalze der drei Metalle durch Wasser auf gleiche Weise verändert werden, durch dasselbe bekanntlich eine Zersetzung erleiden. Aber diese Chlormetalle gehören auch zu denen, die durch Wasser in Chlorwasserstoffsäure und in Oxyde verwandelt werden. Erst nachdem diefs geschehen, sondert eine zweite Menge Wasser aus den chlorwasserstoffsauren Oxyden letztere als basische Salze ab.

Aehnlich dem Wasser verhalten sich andere schwache Basen, während in dem Verhalten der starken Basen gegen das Chlorid und die Sauerstoffsalze des Quecksilbers kein Unterschied bemerkt werden kann. Denn die Auflösungen von Kalihydrat bringen in allen citronengelbe Fällungen von Quecksilberoxyd hervor, so wie auch die Carbonate der feuerbeständigen Alkalien rothbraune Niederschläge von basischen Salzen. Aber

die frischbereiteten Auflösungen des Bicarbonats derselben erzeugen nur in den Auflösungen des schwefelsauren und des salpetersauren Quecksilberoxyds rothbraune Fällungen, nicht in der des Quecksilberchlorids, und ähnlich diesen Bicarbonaten verhalten sich kohlensaure Baryterde und Kalkerde.

Eisenvitriol reducirt Quecksilber nur aus den Auflösungen des salpetersauren und schwefelsauren Oxyds, nicht aus der des Chlorids; es scheint also, dafs in der Auflösung des Chlorids dasselbe nicht als chlorwasserstoffsaures Oxyd enthalten ist, welches letztere durch Eisenvitriol würde reducirt werden.

Auflösungen von Oxalsäure und von zweifach-oxalsaurem Kali, so wie auch von phosphorsaurem Natron, können eine Quecksilberchloridauflösung nicht zersetzen; in der Auflösung des salpetersauren Oxyds hingegen, obgleich dieselbe sehr sauer ist, entstehen durch diese Reagentien Niederschläge. Die Auflösung des schwefelsauren Oxyds mufs noch bei weitem mehr freie Säure enthalten; dessen ungeachtet wird in derselben durch eine Auflösung von Oxalsäure eine Fällung erzeugt.

Die Quecksilberoxydulsalze können mit dem Quecksilberchlorür wegen der Unlöslichkeit des letztern nicht auf ähnliche Weise verglichen werden, wie die Quecksilberoxydulsalze mit dem Quecksilberchlorid. Es wird indessen das frisch gefällte Quecksilberchlorür nicht durch Eisenvitriol zersetzt, während aus einer salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung das Quecksilber sogleich metallisch dadurch gefällt wird. Eine Eisenchlorürauflösung aber fällt in einer salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung Quecksilberchlorür, nicht metallisches Quecksilber. — Das Quecksilberchlorür wird ferner durch kohlensaure Baryt- und Kalkerde auf nassem Wege nicht zersetzt, selbst nicht durch's Erhitzen, so wie auch nicht durch die Bicarbonate der feuerbeständigen Alkalien, während diese Reagentien die salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung leicht zerlegen.

Etwas Aehnliches findet bei dem Chloride und den Sauerstoffsalzen des *Silbers* Statt. Chlorsilber, frisch gefällt und feucht, wird durch Eisenvitriol nicht zerlegt, während bekanntlich aus der Auflösung des salpetersauren Oxyds der Silbergehalt gefällt wird. Eine Eisenchlorürauflösung hingegen fällt in der salpetersauren Silberoxydauflösung nur Chlorsilber, nicht metallisches Silber. — Auflösungen von kohlensauren Alkalien zerlegen frisch gefälltes Chlorsilber nicht in der Kälte und nur höchst unbedeutend beim Erhitzen; nur eine Auflösung von Kalihydrat kann erst, besonders beim Erhitzen, eine Zersetzung des Chlorsilbers bewirken. — Bekanntlich wird eine salpetersaure Silberoxydauflösung vollständig durch kohlensaure Alkalien zerlegt, während freilich, da das Silberoxyd zu den stärksten Basen gehört, kohlensaure Baryterde dieselbe selbst nicht beim Erhitzen verändern kann.

Das *Palladium* zeigt ein ähnliches Verhalten. In der Auflösung des Palladiumchlorürs bewirkt Eisenvitriol keine Ausscheidung von metallischem Palladium, wohl aber in der Auflösung des salpetersauren Palladiumoxyduls; zwar nicht sogleich, wohl aber nach einiger Zeit. Kohlensaure Baryterde fällt aus einer Auflösung von Palladiumchlorür kein Palladiumoxydul, wohl aber aus der salpetersauren Oxydulauflösung, und zwar schon in der Kälte.

Auch beim *Platin* zeigen sich ähnliche Erscheinungen. Kohlensaure Baryterde fällt aus der Auflösung des Platinchlorids kein Platinoxyd, weder in der Kälte, noch durch's Erhitzen. In den Auflösungen der schwefelsauren und salpetersauren Platinoxyde wird durch kohlensaure Baryterde zwar in der Kälte kein Platinoxyd gefällt, wohl aber durch's längere Kochen. Eisenvitriol bringt in der Platinchloridauflösung keine Veränderung hervor, auch nicht nach langer Zeit. Dasselbe ist auch der Fall bei der salpetersauren und schwefelsauren Platinoxydauflösung;

jedoch kann bisweilen in diesen nach sehr langer Zeit eine Reduction des Metalls, und zwar eine vollständige, durch Eisenvitriol bewirkt werden.

Ist eine Platinchloridauflösung mit einer Quecksilberchloridauflösung gemischt worden, so wird eine solche Auflösung nach einiger Zeit durch Eisenvitriol reducirt, und die Reduction geschieht auf eine ähnliche Weise, wie das Palladium aus seiner salpetersauren Oxydulauflösung durch Eisenvitriol ausgeschieden wird. Dieses sonderbare Verhalten ist die Veranlassung zu dem merkwürdigen Irrthum gewesen, welchen am Anfange des jetzigen Jahrhunderts Chenevix hinsichtlich des Palladiums begangen hat.

Ueber die Carburete des Eisens;

von *Karsten* *).

Die Bestimmungen über die Gröfse des Kohlegehalts in den verschiedenen Arten des Stabeisens, des Stahls und des Roheisens sind noch schwankend und ungewifs, theils weil die Ermittelung des Kohlegehalts, wenn auch nicht schwierig, doch sehr mühsam ist, theils weil die Gränzen zwischen Stabeisen und Stahl, sowie zwischen Stahl und Roheisen ganz unbestimmt sind und nur nach einigen physikalischen Eigenschaften des Productes conventionell angenommen werden. Bestimmte Verbindungsstufen zwischen Eisen und Kohle sind in den Eisencarbureten nicht aufzufinden, sondern die Vereinigung beider Körper mit einander schreitet von 0 bis zum Maximo des Kohlegehalts — etwa 5,93 pC., — in unbestimmten Verhältnissen ununterbrochen fort. Die Classificirung der Eisencarburete in

*) Bericht der Berl. Akademie Nov. 1846.

die drei Abtheilungen : Stabeisen, Stahl und Roheisen, ist daher auch keine nothwendige, d. h. keine durch die Verbindungsverhältnisse gebotene, sondern eine ganz willkührliche. Ein Policarburet, welches Hr. K. früher aufgefunden zu haben glaubte, ist nicht vorhanden.

Zur Ermittelung des Kohlegehalts der Eisencarburete wurden die bewährtesten Trennungsmethoden der Kohle vom Eisen angewendet. Um aber den Grad der Zuverlässigkeit zu ermitteln, worauf jede der bekannten Methoden Anspruch machen kann, ward weifses Roheisen mit glänzenden Spiegelflächen, auf der Saynerhütte bei Bendorf am Rhein, aus Spatheisenstein, und bei Holzkohlen erblasen, den Versuchen unterworfen. Diefs Roheisen enthält keine ungebundene Kohle (Graphit), oder wenigstens nur unbedeutende Spuren, und der Gehalt an gebundener Kohle nähert sich ziemlich genau dem Maximo derjenigen Quantität Kohle, welche das Eisen überhaupt aufzunehmen vermag.

Der Kohlegehalt dieses Roheisens ward, bei den verschiedenen Analysirmethoden, in folgender Art ermittelt :

Durch die Elementaranalyse mit Kupferoxyd, wobei der Kohlegehalt aus dem kohlensauren Gase berechnet ward		4,2835 pC.
Durch die Elementaranalyse mit chlorsaurem Kali und chromsaurem Bleioxyd		
	1. Versuch	5,7046 »
	2. Versuch	5,6987 »
Durch die Zerlegung des Kupferchlorids		
	1. Versuch	5,5523 „
	2. Versuch	5,6978 „
Durch die Zerlegung des Eisenchlorids		
1. Versuch, mit sublimirtem Eisenchlorid		5,4232 „
2. Versuch, mit auf nassem Wege bereitetem Eisenchlorid		5,2867 »

Durch die Zerlegung des Hornsilbers

1. Versuch 5,6056 pC.
2. Versuch 5,7234 „

Da alles Stabeisen mehr oder weniger Kohle enthält, so mufs man sich über die Gränze einigen, bis zu welcher dasselbe noch Stabeisen, und von welcher ab es schon Stahl genannt werden soll. Bestimmt man diese Gränze in der Art, dafs dasjenige Stabeisen erst Stahl genannt wird, welches durch das Ablöschen im Wasser, nach der vorangegangenen Erhitzung (Härtung) so hart wird, dafs es mit dem Kiesel Funken giebt, so tritt diese Wirkung erst dann ein, wenn das Eisen 0,5 pC. Kohle aufgenommen hat. Eisen, welches von fremdartigen Beimischungen völlig rein ist, kann sogar 0,65 pC. Kohle aufnehmen, ehe es den angegebenen Härtegrad erlangt. Je reiner das Eisen ist und je weniger fremdartige Beimischungen (Silicium, Schwefel, Phosphor) dasselbe enthält, desto bedeutender kann der Kohlegehalt desselben seyn, um nach dem Härten auffallend härter zu werden, als es vor dem Härten schon gewesen ist.

Eisen, welches 0,5 bis 0,65 pC. Kohle enthält, ist ein sehr weicher Stahl. Mit dem steigenden Kohlegehalt nehmen Härte und Festigkeit des Stahls fortschreitend zu. Bei einem Kohlegehalt von 1,4 bis 1,5 pC. scheint die Gränze erreicht zu seyn, bei welcher der Stahl nach dem Härten die gröfste Härte, aber auch zugleich die gröfste Festigkeit zeigt. Bei noch zunehmendem Kohlegehalt nimmt die Härte zwar immer zu, aber die Schweifsbarkeit und die Festigkeit des Stahls werden vermindert. Schon bei einem Kohlengehalte von 1,75 pC. besitzt der Stahl nur noch geringe Schweifsbarkeit, bei 1,9 pC. ist er kaum mehr schmiedbar in der Hitze, und bei einem Kohlegehalt von 2 pC. zerfällt er in der Hitze unter dem Hammer. In diesem Zustande würde man den Stahl schon Roheisen nennen

können; allein er läfst sich in der Kälte noch ausdehnen und er besitzt noch nicht die Eigenschaft, einen Theil seines Kohlegehalts, durch äufserst verzögertes Erstarren nach erfolgter Schmelzung, als ungebundene Kohle (Graphit) auszustofsen. Diefs Verhalten tritt erst ein, wenn der Kohlegehalt des Eisencarburets bis 2,25 oder bis 2,3 pC. gestiegen ist. Soll daher eine Gränze zwischen Stahl und Roheisen, die auf einem durch die Mischungsverhältnisse bedingten Fundament beruhet, gezogen werden, so würde der Kohlegehalt der Mischung von 2,3 pC. diese Gränze bezeichnen.

Je mehr der Kohlegehalt des Roheisens von jenem Minimo bis zum Maximo von 5,93 pC. zunimmt, desto lichter wird die Farbe und desto gröfser die Härte der weifsen Varietät, welche ein Analogon des gehärteten Stahls bildet. Die graue Varietät von gleichem Kohlegehalt — analog dem nicht gehärteten Stahl — wird sich um so weicher verhalten, d. h. sie wird um so viel mehr Graphit bei der Erstarrung anssondern, je langsamer die Erkaltung erfolgt. Das graue Roheisen, welches denselben Kohlegehalt wie das entsprechende weifse besitzt, kann daher bald ein Gemenge von weifsem Roheisen mit Graphit, bald ein Gemenge von weichem Stahl oder von hartem Stabeisen mit Graphit seyn, je nachdem die Erstarrung schneller oder langsamer erfolgte und das erstarrte Gemisch mehr oder weniger Kohle im gebundenen Zustande zurückhielt. Bei plötzlicher Erstarrung wird kaum noch graues Roheisen gebildet, weil der ganze Kohlegehalt mit dem Eisen chemisch verbunden bleibt und Graphit nicht ausgesondert wird.

Bei der Bereitung des Gufsstahls verfährt man rein empirisch, indem das Auge des Arbeiters die Waage und das Gewicht für die Bestimmung des Kohlegehalts in dem anzuwendenden Material vertreten mufs. Um Gufsstahl von bestimmten Eigenschaften bereiten zu können, müssen solche Materialien

gewählt werden, deren Kohlegehalt bekannt ist und die durch Zusammenschmelzen in genau berechneten Verhältnissen einen Gufsstahl geben, welcher denjenigen Kohlegehalt besitzt, der den verlangten Eigenschaften des darzustellenden Gufsstahls entspricht.

Löslichkeit des Fluorcalciums in Wasser und Vorkommen desselben.

Es ist bekannt, dafs Fluor in fossilen und in neuen Knochen aufgefunden worden ist. G. Wilson*) stellte einige Versuche an, um zu erforschen, auf welche Art das Fluorcalcium in die Pflanzen und Thiere gelangt.

Zuerst leitete er Kohlensäure durch Wasser, worin feingepulverter Flufsspath suspendirt war. Hierbei löste sich derselbe auf und die Lösung wurde durch oxalsaures Ammoniak gefällt und hinterliefs beim Verdampfen einen Rückstand, der mit Schwefelsäure Flufssäure entwickelte. Hiernach war W. geneigt, der Kohlensäure in dem Wasser die auflösende Kraft zuzuschreiben, ähnlich wie diefs bei der Knochenerde der Fall ist. Aber beim Erwärmen und Vertreiben der Kohlensäure trübte sich die Flüssigkeit nicht, und W. glaubt daher, dafs das Wasser für sich Fluorcalcium auflösen kann. Durch weitere Versuche fand er, dafs Wasser bei 100° C. mehr auflöst als kaltes; doch bestimmte er nicht die Menge. Die wässerige Lösung des Fluorcalciums gab mit Barytsalzen einen Niederschlag, der sich erst auf Zusatz von viel Salzsäure und Salpetersäure löste. Hiernach scheint es besser zu seyn, das Fluor

*) Chem. Gazette Nr. 85. 1846.

bei quantitativen Analysen als Fluorbarium wie als Fluorcalcium zu bestimmen.

Hierdurch wurde W. darauf geführt, das Fluor in dem Quellwasser aufzusuchen, und er fand es denn auch in einem Brunnen in Edinburg, wie es denn auch in mehreren anderen Wassern schon gefunden war.

In besonders grofser Menge fand er es in der Mutterlauge des Seewassers.

Aufserdem hat W. die Gegenwart von Fluor in Milch und Blut nachgewiesen.

Gehalt der Schwefelsäure an schwefelsaurem Bleioxyd.

Anthon*) nahm folgende Versuche vor, um zu bestimmen, in welchem Grade der Gehalt bei der Concentration der englichen Schwefelsäure in bleiernen Pfannen an schwefelsaurem Bleioxyd zunimmt, wenn dieselbe weiter darin, als vorgeschrieben, getrieben wird.

Mit dem Heizen wurde bei drei verschiedenen Concentrationen der Schwefelsäure in Bleipfannen so lange fortgefahren, bis sich bei den erhaltenen Säureproben nach dem Erkalten bei 16° R. folgendes specifisches Gewicht zeigte:

I. 1,724; II. 1,791; III. 1,805.

Es wurden nun von jeder dieser Proben 20 Loth abgewogen und mit dem gleichen Gewichte Wasser gemischt. Hierdurch entstand bei der zweiten und dritten Probe nach wenig Minuten schon eine starke Trübung, während die erste Probe sich erst nach längerem Stehen schwach trübte. — Der nach

*) Repert. f. d. Pharm. Bd. XLI H. 1.

sechs Tage langem Stehen aus der Flüssigkeit sich abgeschiedene, aus schwefelsaurem Blei bestehende, gewaschene und geglühte Niederschlag wog :

von I. 0,10 Gran; von II. 0,62 Gran; von III. 1,05 Gran, und es enthielten demnach diese drei Proben an schwefelsaurem Bleioxyd : $^1/_{480}$, $^1/_{80}$ und $^7/_{320}$.

Bleigehalt käuflicher Salzsäure.

A. Vogel jun. macht*) darauf aufmerksam, dafs, wenn die Darstellung und Destillation der Salzsäure in bleiernen Gefäfsen geschieht, dieselbe bis 1 pC. Chlorblei enthalten kann, wie es in der That bei einer käuflichen Säure der Fall war, die sich sonst von schwefliger und Schwefelsäure, Arsen und Zinn ganz frei erwies.

Salzhaltige Soda und raffinirtes Vareksalz.

In den Seidenfabriken von Marseille bedient man sich zum Abscheiden der Seife vielfach der unreinen, an Chlorverbindungen reichen Soda (*soude salée*), und selbst des gereinigten Vareksalzes (*sal de Varék raffiné*). Diese Producte haben eine sehr schwankende Zusammensetzung, sie sind für den genannten Zweck um so gesuchter, je reicher sie an Chlorverbindungen sind. Girardin**) hat mehrere Analysen davon gemacht; es enthielt :

*) Buchn. Repert. XXXVII. — Polytechn. Centrbl. VII. 192. 1846).

**) Le Technolog. 1845, Oct. — Polyt. Centrbl. 1846 2. Heft.

	Soude salée	ditto v. Rouen	ditto v. Havre
Wasser	1,00	1,00	»
Kohlensaures Natron .	23,29	16,94	2,0
Chlornatrium	46,90	23,91	65,0
Schwefelcalcium . . .	20,41	52,15	»
Schwefelsaures Natron	»	»	30,0
Kohle, Sand u. s. w. .	8,40	6,00	3,0
	100,00	100.00	100,0.

	Sel de Varék v. Vilette	ditto v. Cherbourg	
Wasser	1,25	5,00	8,00
Schwefelsaures Kali	20,35	22,19	42,54
Chlorkalium . . .	10,53	16,00	19,64
Chlornatrium . . .	54,11	4,78	25,38
Kohlensaures Natron	13,76	9,53	3,71
Jodverbindungen . .	Spuren	Spuren	Spuren
Unlöslich. Rückstand	»	1,50	0,73
	100,00	100,00	100,00.

	Sel de Varék v. Granville.	Unbek. Ursprung.	
Wasser	5,00	2,00	4,00
Schwefelsaures Kali	13,50	18,80	22,00
Chlorkalium . . .	15,60	»	»
Chlornatrium . . .	65,68	73,20	68,00
Kohlensaures Natron	0,22	6,00	6,00
Jodverbindungen . .	Spuren	Spuren	Spuren
Unlöslich. Rückstand	»	»	»
	100,00	100,00	100,00.

Fällung einiger Metalle durch Schwefelwasserstoff.

Nach Dr. Vogel*) jun. hält es oft sehr schwer, wenn aus einer bleihaltigen Flüssigkeit durch einen Strom von HS das Metall niedergeschlagen ist, die Flüssigkeit vom Schwefelblei, wegen der feinen Vertheilung des Niederschlages, abzufiltriren. Diesem Uebelstande kann leicht durch Erwärmen der ganzen mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung abgeholfen werden, indem das Schwefelblei sich schneller absetzt und somit auch besser filtrirt werden kann. Vogel hat sich indefs durch mehrere Versuche überzeugt, dafs dieses Erwärmen des Niederschlages zuweilen zu nicht unbedeutenden Fehlern Veranlassung giebt. Wird in eine nicht sehr concentrirte Lösung von Bleizucker (ungefähr 1 Theil auf 20 Theile Wasser), so lange HS geleitet, bis das Filtrat kein Blei mehr enthält, und hierauf die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage erwärmt, so entsteht jetzt nach dem Filtriren wieder ein Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. Es wirkt also offenbar die hier frei gewordene Essigsäure zersetzend auf das Schwefelblei und bildet von neuem essigsaures Bleioxyd, und noch bedeutender ist die Einwirkung, wenn die Erwärmung bis zum Kochen gesteigert wird. Ein gleiches Verhalten, wie das essigsaure Bleioxyd, zeigt das salpetersaure Bleioxyd.

Am deutlichsten läfst sich der Vorgang an einer mit Schwefelwasserstoff behandelten Chlorbleilösung beobachten. Bei einer geringen Erwärmung beginnt schon die freie Salzsäure auf das Schwefelblei zu wirken, es entwickelt sich H S und die ganze Menge des Schwefelbleies kann durch längeres Erhitzen wieder aufgelöst werden. — Es bedarf daher dieser Umstand einer besonderen Berücksichtigung bei der Trennung des Bleies von

*) Repert. f. d. Pharm. Bd. XLI Heft 3.

Chlorverbindungen, z. B. des Kochsalzes, welche zufällig mit Blei verunreinigt sind, und bei solchen Körpern, welche wie Baryt, Strontian, Kalk, eine Fällung des Bleies durch Schwefelsäure unmöglich machen. — Dieses Verhalten kann auch zur Trennung des Bleies von anderen Metallen angewendet werden. Hat man z. B. eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd, welche salpetersaures Bleioxyd enthält, und leitet in diese gemischte Lösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, bis kein Niederschlag mehr entsteht, so geht, wenn die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage bis zum Kochen erhitzt wird, eine vollständige Lösung des Schwefelbleies vor sich, während das Schwefelwismuth nicht angegriffen wird. Dasselbe bleibt nun nach dem Filtriren auf dem Filtrum zurück, die filtrirte Flüssigkeit enthält das Blei, welches auf die bekannte Weise durch Schwefelsäure niedergeschlagen werden kann.

---

d) Organische Verbindungen.

Euxanthinsäure.

Erdmann*) hat die Untersuchung der Euxanthinsäure (Purreesäure nach Stenhouse) und ihrer Zersetzungsproducte wieder aufgenommen. Bekanntlich wird diese Säure aus Purree, einem im Handel selten vorkommenden gelben Farbstoff gewonnen, über dessen Ursprung alle sichere Nachrichten fehlen, der aber wahrscheinlich aus dem Innern von Ostindien kommt. Das rohe Purree gab an heifses Wasser eine beträchtliche Menge von benzoësaurem Kali ab, nebst etwas euxanthinsaurem Salz. Das mit Wasser ausgekochte Purree wurde durch verdünnte

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXXVII S. 385.

Salzsäure im Sieden zersetzt, wobei die Säure sich ausscheidet; aus dem sauren Filtrat erhält man beim Abdampfen noch geringe Mengen davon. Diese letzte Portion hinterliefs, bei der Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak, eine ziemliche Menge einer in Wasser und verdünntem Ammoniak unlöslichen gelben Substanz, welche alle Eigenschaften des Euxanthons (Purreenon) besafs und auch bei der Analyse gleiche Zusammensetzung zeigte.

E. hatte früher schon für die Euxanthinsäure die Formel: $C_{40}\ H_{16}\ O_{21}$ aufgestellt, welche mit den Resultaten der Analyse einiger Salze besser übereinstimmt, als die Formel: $C_{40}\ H_{17}\ O_{21}$, auf welche die Verbrennung der (bei 130° C. getrockneten) freien Säure, sowie die Producte, die durch den Einfluſs von Chlor und Brom entstehen, führten. Auch stimmt die letzte Formel mit der von Stenhouse für die bei 100° C. getrocknete angegebene $C_{40}\ H_{18}\ O_{22}$ bis auf 1 At. Wasser überein. Doch giebt E. der ersten Formel den Vorzug, weil für dieselbe die Zusammensetzung der bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure entstehenden Producte spricht.

Erwärmt man reine Euxanthinsäure mit starker Kalilauge, so löst sie sich ohne Zersetzung leicht auf, doch erleidet sie eine Veränderung. Fällt man nämlich die siedende alkalische Lösung durch Salzsäure, so scheidet sich ein amorpher halbflüssiger Niederschlag aus, der zum Theil wie Oeltropfen auf der Flüssigkeit schwimmt. Dieser Niederschlag verwandelt sich nach und nach wieder in krystallinische Euxanthinsäure.

Für das *euxanthinsaure Kali* fand E. die Formel:

$$C_{40}\ H_{17}\ O_{22},\ KO = C_{40}\ H_{16}\ O_{21} + KO + HO.$$

Zersetzung der Euxanthinsäure durch Schwefelsäure. — E. hat schon früher angegeben, dafs die Euxanthinsäure bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in *Euxanthon* verwandelt wird, während sich zugleich eine andere Substanz bildet,

die mit Baryt zu einer gummigen Masse eintrocknet. Dieses zweite Product ist eine schwefelsäurehaltige gepaarte Säure, welche E. *Hamathionsäure* nennt. Zu ihrer Darstellung löst man Euxanthinsäure in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure auf und verdünnt die Lösung mit viel Wasser, wodurch das Euxanthon als gelber Niederschlag sich ausscheidet. Man sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt und erhält so eine blafsgelbe neutrale, barythaltige Flüssigkeit, die beim Abdampfen an der Luft fortwährend ein braunes, barythaltiges Pulver absetzt, wobei die Flüssigkeit sauer wird. Es bleibt ein bräunlichgelber, gummiartiger Rückstand, der beim Verbrennen schwefelsauren Baryt hinterläfst.

Die Lösung dieses Barytsalzes giebt nur mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag, der, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, freie Hamathionsäure liefert, die sich zu einer syrupartigen Masse eintrocknen läfst, beim Kochen aber sich zersetzt. Auch die Alkalisalze sind unkrystallinische, gummiartige Massen. Aus dem Bleisalz liefs sich allein die Zusammensetzung der Säure berechnen, und E. stellt hiernach die Formel : C_{14} H_7 O_{12}, SO_3 auf. Zieht man nämlich von dem Bleisalz das gefundene Bleioxyd (62,37 pC.) ab und berechnet die übrigbleibenden Elemente auf 100 Theile, so erhält man als Mittel der Analysen :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	37,00	37,0
Wasserstoff	3,07	3,1
Sauerstoff	„	„
Schwefelsäure	17,60	18,1.

Nimmt man diese Formel der Säure an, so erklärt sich die Zersetzung der Euxanthinsäure in Euxanthon und Hamathionsäure einfach auf folgende Weise :

2 At. Euxanthinsäure	$C_{40}\ H_{16}\ O_{21}$	+ 1 At. Schwefelsäure SO_3
= 2 » Euxanthon	$C_{26}\ H_8\ O_8$	
+ 1 » Hamathionsäure	$C_{14}\ H_7\ O_{12},\ SO_3$	
+ 1 » Wasser	$H\ O$	
	$C_{40}\ H_{16}\ O_{21},\ SO_3.$	

Chloreuxanthinsäure. — Leitet man durch in Wasser vertheilte Euxanthinsäure einen Chlorstrom, so wird dieselbe dunkler gelb und flockig; durch wiederholtes Umkrystallisiren in Alkohol erhält man sie rein in glänzenden, goldgelben Krystallschuppen. Läfst man das Chlor länger einwirken, so erhält man ein gelbes Pulver, das sich nicht krystallinisch erhalten läfst.

Die Chloreuxanthinsäure ist in Wasser unlöslich und sehr schwerlöslich in Alkohol, leichter in heifsem als in kaltem. Alle ihre Salze mit den Erden und den Metalloxyden, bilden gallertartige Niederschläge, und selbst die Salze der Alkalien fallen als Gallerten nieder, wenn ihre Lösungen in Wasser mit Ueberschufs von kohlensauren Alkalien zusammenkommen. Die Analyse der Säure führte zu der Formel : $C_{40}\ H_{14}\ Cl_2\ O_{21}$.

Bromeuxanthinsäure wird durch Schütteln der in Wasser suspendirten Euxanthinsäure mit überschüssigem Brom erhalten. Das gelbe pulverförmige Product wird mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und in siedendem Alkohol umkrystallisirt, woraus sie beim Erkalten in sehr feinen, nadelförmigen, goldgelben Krystallen sich ausscheidet. Der nach dem Erkalten gelöst gebliebene Theil wird durch Abdampfen des Alkohols nicht krystallinisch, sondern amorph erhalten, und diese beiden Zustände zeigen sich auch bei den Salzen. Die Bromeuxanthinsäure ähnelt der Chloreuxanthinsäure und liefert, wie diese, gröfstentheils gallertartige Salze. Die Analysen der Säure gaben keine befriedigenden Resultate, doch genügen sie, um die gleiche Zusammensetzung der krystallisirten und der amorphen Säure zu zeigen, und lassen keinen Zweifel, dafs 2 Aeq. Wasserstoff gegen 2 Aeq. Brom ausgewechselt sind, wonach ihre Formel : $C_{40}\ H_{14}\ Br_2\ O_{21}$.

Chloreuxanthon und Bromeuxanthon. — Chloreuxanthinsäure und Bromeuxanthinsäure verhalten sich gegen concentrirte Schwefelsäure ganz wie Euxanthinsäure. Die Säure löst sich, und beim Vermischen mit Wasser fällt Chloreuxanthon oder Bromeuxanthon als gelbes Pulver nieder. Die vom Chloreuxanthon abfiltrirte Flüssigkeit enthält keine Salzsäure und giebt mit Baryt das Barytsalz einer chlor- und schwefelsäurehaltigen Säure.

Das Chloreuxanthon gab nach einer Analyse die Formel: $C_{12}\ H_3\ Cl\ O_4$, wonach es Euxanthon, in dem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist.

Einwirkung der Salpetersäure auf Euxanthinsäure und Euxanthon. — Man erhält hierbei zahlreiche Producte, die aus Mangel an Material nicht vollständig untersucht werden konnten. Trägt man Euxanthinsäure in kalte Salpetersäure von 1,31 specifischem Gewicht, so wird sie anfangs nicht davon angegriffen. Nach 24 Stunden hat sich indessen ein gelbes, körnig krystallinisches Pulver zu Boden gesetzt, während die Flüssigkeit beim Bewegen einzelne Gasblasen entwickelt und nur Spuren von Kleesäure enthält. Dieses gelbe Pulver, die *Nitroeuxanthinsäure* bildet mit den Alkalien gelbe Salze, von denen das Ammoniaksalz und das Kalisalz mikroscopische Krystalle, die übrigen gelatinöse Niederschläge bilden. Diese Salze brennen beim Erhitzen mit leichter Verpuffung ab. Die Analyse gab die Formel: $C_{40}\ H_{15}\ N\ O_{25}$, wonach in der Euxanthinsäure 1 Aeq. Wasserstoff durch NO_4 ersetzt ist. Diese Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Bleisalzes bestätigt, welches die Formel:

$$C_{40}\ H_{15}\ N\ O_{25} + 2\ PbO$$

hat. Die Nitroeuxanthinsäure wäre also eine zweibasische Säure, und die 2 At. Bleioxyd hätten sich ohne Ausscheidung von Wasser mit ihr verbunden.

Die Analyse gab nämlich:

	berechnet	gefunden
C_{40}	34,67	34,84
H_{18}	2,16	2,08
N	»	»
O_{25}	»	»
2 PbO	32,19	32,13.

Erwärmt man die Euxanthinsäure dagegen mit der Salpetersäure, so löst sie sich mit dunkel rothgelber Farbe auf, und bei einer gewissen Temperatur tritt eine stürmische Entwickelung rother Dämpfe ein. Nach dem Erkalten setzt sich eine Säure in gelben krystallinischen Körnern ab, die mit den Alkalien scharlachrothe Salze bildet. In der salpetersauren Flüssigkeit, woraus sich die Säure abgesetzt hat, findet sich Kleesäure.

E. nennt diese Säure *Kokkinonsäure*, doch giebt er von ihr kaum mehr als die Existenz an und läfst es, wie er hinzusetzt, unentschieden, ob das zweite Product der Einwirkung der Salpetersäure auf freie Euxanthinsäure nicht vielleicht verschieden ist von dem, was das Ammoniaksalz der Säure mit Salpetersäure giebt. Bei drei verschiedenen Darstellungen fand E. immer verschiedene Zusammensetzung, so dafs dieser Körper noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden ist.

Behandelt man Euxanthon mit kalter Salpetersäure, so tritt erst nach einiger Zeit eine Reaction ein, es entwickeln sich rothe Dämpfe, und nach dem Erkalten scheidet sich ein gelbes krystallinisches Pulver ab, das in säurehaltigem Wasser ganz unlöslich, in reinem wenig mit rother Farbe löslich ist. E. nennt es *Porphyrinsäure*. In siedendem Alkohol löst sie sich und krystallisirt daraus in röthlichgelben, sehr kleinen Krystallen. Mit kohlensaurem Ammoniak giebt sie ein in selbst geringem Ueberschufs des kohlensauren Ammoniaks unlösliches, in reinem Wasser nicht sehr lösliches blutrothes Salz. Das Ammoniaksalz giebt mit Silber, Blei und Kalklösungen blutrothe Niederschläge, die zum Theil krystallinisch erhalten werden können.

Sie verpuffen sämmtlich beim Erhitzen. Die Analyse der Säure und des Ammoniaksalzes führte zu der Formel : $C_{26} H_8 N_2 O_{16}$.

E. fand nämlich die Zusammensetzung der Säure :

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	43,96	43,81	43,56	43,51
Wasserstoff	1,40	1,44	1,44	1,49
Stickstoff	11,83	11,65	11,98	»
Sauerstoff	42,81	43,10	43,02	»
	100,00	100,00	100,00.	

Das Ammoniaksalz :

	berechnet	gefunden	
C_{26}	40,94	40,79	40,73
H_9	2,36	2,37	2,45
N_4	14,70	15,30	15,60
C_{20}	42,00	41,54	41,22
	100,00	100,00	100,00.

Aufserdem wurde der Ammoniakgehalt des Ammoniaksalzes durch Platinchlorid bestimmt und dabei 6,65 pC. Ammoniumoxyd gefunden; obige Formel verlangt 6,82 pC.

Die Entstehung der Säure erklärt sich durch die Annahme, dafs 2 At. Euxanthon 3 Aeq. Wasserstoff verlieren, die durch 2 Aeq. NO_4 und 1 Aeq. NO_3 ersetzt werden.

2 Aeq. Euxanthon $C_{26} H_8 O_8$
— H_8
\+ $O_{11} N_6$
$C_{26} H_5 O_{19} N_6$.

Aufser dem neutralen Ammoniaksalz hat E. noch ein saures Salz untersucht, das durch Erhitzen des neutralen erhalten wird und in Wasser schwerer löslich ist. Seine Formel ist :

$$2\,\overline{P} + N H_4 O + H O.$$

Erhitzt man dagegen Salpetersäure mit Euxanthon, bis die stürmische Einwirkung begonnen hat, nimmt dann das Gefäfs

vom Feuer und läfst die längere Zeit fortdauernde Einwirkung zu Ende gehen, so scheidet sich nach dem Erkalten ein gelbes krystallinisches Pulver ab, das der vorhergehenden Säure im Ansehen ähnlich ist, sich aber durch die Löslichkeit seines Ammoniaksalzes in überschüssigem kohlensaurem Ammoniak unterscheidet. E. nennt es *Oxyphorphyrinsäure*. Man löst sie in einem Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak auf und erhält dann beim Abdampfen ein schwarzrothes, körnig krystallinisches Salz. Die Niederschläge, welche das Ammoniaksalz mit den Erden und Metalloxyden giebt, sind denen der vorhergehenden Säure ähnlich, doch von mehr brauner Farbe. E. analysirte nur die freie Säure und fand dafür die Formel:

$$C_{26}\ H_5\ N_3\ O_{20}.$$

Die Analysen gaben:

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	42,97	42,95	42,55	42,77
Wasserstoff	1,38	1,34	1,44	1,34
Stickstoff	11,54	11,80	„	12,10
Sauerstoff	44,11	43,91	„	43,79
	100,00	100,00		100,00.

Sie unterscheidet sich demnach nur durch 1 At. Sauerstoff, welches sie mehr enthält von der Porphyrinsäure und sie entsteht aus Euxanthon, indem 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. NO_4 ersetzt werden.

Das letzte Product, welches durch anhaltende Einwirkung siedender Salpetersäure auf Euxanthinsäure sowohl als Euxanthon entsteht, nennt E. *Oxypikrinsäure*. Es ist dieses dieselbe Säure, die gleichzeitig von Böttger und Will*) durch Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene Gummiharze und Extracte von Farbhölzern erhalten und *Styphninsäure* genannt

*) Diese Annal. Bd. LVIII S. 273.

wurde. Die Eigenschaften und Analysen der Säure der Ammoniak- und Bleisalze stimmen überein.

Im Silbersalze fand E. 50,5 pC. Silberoxyd, B. und W. dagegen 48,06 pC. E. stellt dagegen für seine Säure die Formel: $C_{12} H N_3 O_{14} + 2 HO$, B. und W. $C_{12} H_2 N_3 O_{15} + HO$ auf.

Oenanthol.

Bussy*) hat seine frühere Untersuchung über das Ricinusöl theilweise wiederholt und dabei sich besonders mit dem bei der Destillation übergehenden ätherischen Oel beschäftigt, dem er den Namen Oenanthol gegeben hat. Indem man das Ricinusöl bei etwa 270° C. destillirt, geht ein ölartiger Körper von gelber Farbe über; auf demselben schwimmt eine leichte wässerige Schichte, welche man abnimmt. Den ölartigen Körper destillirt man mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser, wodurch die Ricinus- und Elaïodinsäure, die mit Wasser nicht flüchtig sind, zurückbleiben, während das farblose, wohlriechende Destillat Oenanthol, gemischt mit etwas Acrolein, Oenanthylsäure und fetten Säuren enthält. Man wiederholt letztere Operation so lange, als bei dem Wasser noch ein nicht flüchtiges Oel zurückbleibt.

Das letzte Destillat wird mit verdünntem Barytwasser geschüttelt, bis es Lackmuspapier nicht mehr röthet und dann abgegossen, worauf man es in eine Retorte bringt, destillirt und das bei 155—158° übergehende besonders auffängt. Man bringt es zuletzt mit Chlorcalcium zusammen, von dem es keine merkliche Menge auflöst.

*) Journ. de Pharmacie T. VIII p. 321.

Das Oenanthol ist farblos, leichtflüssig und stark lichtbrechend; von 0,8271 specifischem Gewicht bei 7°; es besitzt einen durchdringenden, aromatischen Geruch, der nicht unangenehm ist; sein Geschmack ist zuerst süfs, dann aber anhaltend scharf; es löst sich in jedem Verhältnifs in Alkohol und Aether. Wasser löst nur eine kleine Menge davon und erhält dadurch den Geruch desselben; ebenso nimmt das Oenanthol etwas Wasser auf. Frei von Wasser siedet es zwischen 155 — 158° C., doch steigt gegen das Ende der Operation die Temperatur, die Flüssigkeit färbt sich und nimmt eine saure Reaction an.

Die Analyse führte zu der Formel :

$$C_{14}\ H_{14}\ O_2$$

und gab :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	73,53	73,44	73,68
Wasserstoff	12,27	12,29	12,28
Sauerstoff	14,20	14,27	14,04
	100,00	100,00	100,00.

Die Dampfdichte wurde zu 4,178 und 4,100 gefunden, die berechnete ist 4,002, wonach die Formel 4 Volum darstellt.

Wenn man Oenanthol mit Wasser längere Zeit einer niedrigen Temperatur aussetzt, so erhält man Krystalle von *Oenantholhydrat*, die farblos, von dem Geruch des Oenanthols und eine Temperatur von 5 bis 6° vertragen. Die Analyse führte zu der Formel :

$$C_{14}\ H_{14}\ O_2 + HO.$$

Oenanthol absorbirt Sauerstoffgas bis zu 10 pC., zuweilen sehr schnell, manchmal langsamer, und wird dadurch sauer. Man kann es nicht aus einem Gefäfse in ein anderes giefsen, ohne dafs es eine saure Reaction annimmt.

Bringt man Salpetersäure bei niedriger Temperatur mit Oenanthol zusammen, so färbt es sich schwach rosenroth, aber

diese Färbung verschwindet bald, und wenn man nach 24 Stunden die Masse in ein weites Gefäfs giefst und an einen kühlen Ort stellt, so sieht man bald an der Oberfläche eine schöne Krystallisation, ähnlich der des salpetersauren Ammoniaks entstehen.

Zuweilen nimmt die Masse die Consistenz eines weichen Fettes an, welche nach dem Entfernen der Salpetersäure und dem Auspressen zwischen Papier hart, brüchig und vollkommen weifs wird, wobei sie Lackmuspapier röthet; mehrmals mit erwärmtem Wasser gewaschen, wird sie flüssig und verliert die saure Reaction. Sie hat dann dieselbe procentische Zusammensetzung wie Oenanthol, und ist demnach nur eine isomerische Modification desselben, welche B. Metönanthol nennt. Es bleibt bei 5 — 6° über 0 fest; ist unlöslich in Wasser und nur wenig löslich in kaltem Alkohol. In kochendem Alkohol löst es sich und krystallisirt beim Erkalten. Es schmilzt beim Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche über 230° siedet; wird es dann längere Zeit der Kälte ausgesetzt, so wird es von Neuem fest.

Wenn man Metönanthol mehrere Tage lang in einer Temperatur von mehr wie 10 — 12° erhält, so hat es die Eigenschaft verloren, wieder fest zu werden, erhält sie aber wieder durch langes Verweilen in mäfsiger Kälte. Auf keine Weise läfst sich indessen aus dem Metönanthol das Oenanthol wieder darstellen, sondern es bleibt immer geruchlos und von öliger Beschaffenheit.

In der Wärme wirkt die concentrirte Salpetersäure heftig auf Oenanthol ein, indem sich rothe Dämpfe entwickeln und der gröfste Theil der organischen Substanz zerstört wird. Destillirt man dagegen Oenanthol mit dem doppelten Gewicht durch ihr gleiches Volum Wasser verdünnter Salpetersäure, so findet eine langsame Einwirkung Statt und das Oenanthol geht in Oenanthylsäure über. Das Destillat enthält, aufser der Oenanthylsäure, mehrere flüchtige fette Säuren und ein ätherisches Oel von

aromatischem, zimmtähnlichem Geruch, wovon das erste Destillat am meisten enthält. Das Destillat enthält schwache Salpetersäure und auf derselben schwimmt eine wenig gefärbte, sehr saure, ölartige Flüssigkeit, welche man mit Barytwasser sättigt. Beim Abdampfen erhält man daraus vollkommen weifse Krystalle von oenanthylsaurem Baryt, von Perlmutterglanz; die Mutterlauge enthält ein gelb gefärbtes Salz und das Barytsalz einer fetten Säure von einem der Buttersäure ähnlichen Geruch. Die in der Retorte zurückbleibende Salpetersäure giebt beim Abdampfen keine Korksäure und scheint nur Oxalsäure zu enthalten.

Der oenanthylsaure Baryt krystallisirt in der Borsäure ähnlichen Blättchen, hat schwach bitteren Geschmack; 100 Theile Wasser lösen bei 23° 1,75 Thle. Salz, in der Wärme mehr; 100 Thle. Alkohol von 86 pC. lösen 0,255 Thle. Salz. Die Analyse des Barytsalzes führte zu der Formel : C_{14} H_{13} O_3 BaO, wodurch also die von Tilley aufgestellte Formel des Hydrats dieser Säure C_{14} H_{14} O_4 bestätigt wird.

Die Umwandlung des Oenanthols in Oenanthylsäure geht demnach einfach durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff vor sich; diefs, sowie die angeführten Eigenschaften des Oenanthols berechtigen demnach, das Oenanthol als den Aldehyd der Oenanthylsäure zu betrachten.

Die Einwirkung der Chromsäure auf Oenanthol ist sehr lebhaft; einige Tropfen des letzteren auf krytallisirte Chromsäure geworfen, bringen eine lebhafte, von Explosion begleitete Verbrennung hervor. In verdünnter Lösung zusammengebracht, geht das Oenanthol in Oenanthylsäure über. Salpetersaures Silberoxyd wird von Oenanthol, wie von den anderen Aldehyden in neutraler Lösung reducirt. Wenn man in einer Proberöhre eine Mischung von Oenanthol und Ammoniak mit ein paar Tropfen von salpetersaurem Silberoxyd mischt, so erhält man einen

weifsen Niederschlag, der beim Erwärmen reducirtes Silber giebt, womit sich die Wände des Glases bedecken.

Verdünntes Kali hat keine Wirkung auf Oenanthol, durch concentrirte Lösungen verschwindet vollständig sein Geruch und es wird in ein flüssiges, nicht verseifbares Fett umgewandelt. Erhitzt man Oenanthol mit seinem zehnfachen Gewicht von Kalf-Kalk, so wird es unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Oenanthylsäure und eine braune, öhartige Materie umgewandelt.

Leitet man einen Strom von Ammoniakgas durch Oenanthol, so wird es absorbirt, und es bildet sich ein weifser krystallinischer Niederschlag; aber bei längerer Einwirkung desselben wird der Niederschlag weich, halbflüssig und löst sich endlich auf. 1 Grm. Oenanthol nahm 200 C.C. Ammoniakgas auf. Zusatz von Wasser trennt die Verbindung in ihre Bestandtheile.

Auch durch Einwirkung der Salpetersäure auf Ricinusöl selbst, sowie auf Margarin- und Stearinsäure, wird neben Oenanthylsäure auch etwas Oenanthol erhalten, so dafs es scheint, dafs erstere nur ein secundäres Product der Einwirkung der Salpetersäure auf letzteres ist. Bekanntlich erhielt Redtenbacher*) auch diese Säure nebst mehreren anderen durch Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure.

*) Diese Annal. Bd. LIX, S. 41

Ausgegeben den 31. März 1847.

ANNALEN

DER,

CHEMIE UND PHARMACIE.

LX. Bandes drittes Heft.

Neue Verbindungen der Borsäure mit den Aetherarten.

Ebelmen*) hat vor einiger Zeit mehrere Verbindungen der Borsäure und der Kieselsäure mit den Aetherarten beschrieben, wobei er erstere durch directe Einwirkung der wasserfreien Borsäure auf die Alkohole erhielt, und worin der Sauerstoff der Säure das sechsfache des Sauerstoffs der Base war. Indem nun Ebelmen und Bouquet**) Chlorbor auf Alkohol, Holzgeist und Fuselöl einwirken liefsen, erhielten sie die im Folgenden beschriebenen Verbindungen. Sie stellten das Chlorbor dar, indem sie Chlorgas über das in einer Porcellanröhre rothglühende Gemenge von Borsäure und Kohle streichen liefsen und das Gas, eine Mischung von Chlorbor und Kohlenoxyd, in die zu $^2/_3$ mit dem Alkohol gefüllte Flasche leiteten.

Absoluter Alkohol nimmt das Gas in grofser Menge unter Erwärmung auf und trennt sich in zwei Schichten, deren obere das neue Product farblos und durchsichtig enthält. Die untere Schichte ist gelb und enthält Salzsäure und Alkohol. Man nimmt

*) Diese Annal. Bd. LVII S. 319.

**) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVII p. 54.

die obere Schichte ab, setzt etwas Alkohol zu und destillirt, wobei man das zwischen 115 und 120° C. übergehende Product für sich auffängt, das den gröfsten Theil bildet. Bei neuer Rectification bleibt der Siedepunkt constant bei 119° C.

Die Verbindung ist eine sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehmem Geruch und etwas bitterem Geschmack. Specifisches Gewicht = 0,885. Sie löst sich in Wasser, worauf sich in wenigen Augenblicken Borsäure abscheidet und in allen Verhältnissen in Alkohol. Sie brennt mit schön grüner Flamme, verbreitet Nebel von Borsäure, ohne Hinterlassung eines festen Rückstandes.

Bei der Analyse gab sie :

		berechnet	gefunden im Mittel
Borsäure	BO_3	23,9	22,4
Kohlenstoff	C_{12}	49,3	49,1
Wasserstoff	H_{15}	10,3	10,4
Sauerstoff	O_5	16,5	18,1
		100,0	100,0.

Die Dampfdichte wurde zu 5,14 gefunden, die berechnete ist bei der Annahme von 4 Vol. Dampf = 5,07.

Die Entstehung des borsauren Aethyloxyds läfst sich daher in folgender Weise darstellen :

$$B\,Cl_3 + 3\,C_4\,H_5\,O = BO_3,\,3\,C_4\,H_5\,O + 3\,Cl\,N.$$

Bei der ersten Destillation des Borsäureäthers bleibt in der Retorte ein glasartiger Körper, der beim Abkühlen fest wird. Er hat den Geruch der eben beschriebenen Verbindung und einen bitteren Geschmack. E. und B. fanden den Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnifs, wie im Aether, doch untersuchten sie ihn nicht genauer.

Borsaures Methyloxyd. — Holzgeist verhält sich bei gleicher Behandlung ganz wie Alkohol. Das Product siedet constant bei 72° C., specifisches Gewicht = 0,955. Die Eigen-

schaften sind denen des borsauren Aethyloxyds analog. Die Analyse gab :

		berechnet	gefunden im Mittel
Borsäure	BO_3	33,6	31,3
Kohlenstoff	C_6	34,6	35,0
Wasserstoff	H_9	8,7	8,9
Sauerstoff	O_3	23,1	24,8
		100,0	100,0.

Die gefundene Dampfdichte ist 3,66, die berechnete 3,60, wenn die Formel 4 Volum giebt.

Borsaures Amyloxyd. — Auch das Fuselöl verhielt sich gegen Chlorbor wie Alkohol und gab ein bei 270 — 275° C. siedendes Product, das farblos, ölartig, von schwachem, dem Fuselöl ähnlichen Geruch ist. Specifisches Gewicht = 0,870. Bei der Analyse gab es :

		berechnet	gefunden
Borsäure	BO_3	12,8	11,9
Kohlenstoff	C_{30}	66,2	65,6
Wasserstoff	H_{33}	12,1	12,3
Sauerstoff	O_5	8,9	10,2
		100,0	100,0.

Die gefundene Dampfdichte ist 10,55, die berechnete 9,45 bei derselben Condensation, wie in den früheren Verbindungen.

Es ergiebt sich hieraus, dafs die Borsäure mit jeder Aetherart wenigstens zwei Verbindungen bildet; in der einen enthält die Basis eben soviel Sauerstoff wie die Säure, die andere enthält auf dieselbe Menge Basis sechsmal soviel Säure.

Einwirkung von Phosphorchlorid auf organische Substanzen.

Cahours hat schon früher gezeigt, dafs ein Molecül Phosphorchlorid 8 Vol. Dampf giebt, welche Anomalie er dadurch erklärt, dafs man es, als durch Vereinigung von gleichen Volumen Chlor und Phosphorchlorür ohne Condensation, entstanden betrachtet.

In der That haben die Versuche gezeigt, dafs wenn zwei Gase sich zu gleichen Volumen vereinigen, in der Regel keine Condensation eintritt.

Phosphorchlorid wird nach den Versuchen von Serullas und Wurtz durch Schwefelwasserstoff und durch Wasserdampf zersetzt und liefert zwei Verbindungen : $P Cl_3 S_2$ und $P Cl_3 O_2$, die sich von dem ursprünglichen Körper nur dadurch unterscheiden, dafs 2 At. Chlor durch 2 At. Schwefel oder Sauerstoff ersetzt sind. Da nun aber O_2 und S_2 nur 2 Volumina geben, während Cl_2 4 Volumen giebt, so können diese Verbindungen nicht mehr 8 Vol. Dampf geben, es mufs eine Contraction Statt finden.

In der That fand M. die Dampfdichte des ersten Körpers 5,879 und die des zweiten 5,298.

Nimmt man aber an, dafs 1 Atom dieser Körper 4 Vol. Dampf giebt, so berechnet sich die Dampfdichte des ersten zu 5,875 und die des zweiten zu 5,317, welche Zahlen mit den durch den Versuch erhaltenen zusammenfallen.

M. *) untersuchte, hierdurch veranlafst, die Einwirkung des Phosphorchlorids auf andere Wasserstoffverbindungen, namentlich organische, und erhielt hierbei folgende Resultate.

*) Compt. rendus Bd. XXII p. 846.

Wasserstoffgas ist ohne Einwirkung auf Phosphorchlorid, selbst bei einer Temperatur, bei der letzterer dampfförmig ist. Benzin : $C_{12} H_6$ und Naphta : $C_{14} H_8$ werden ebenfalls nicht angegriffen. Dagegen werden Phenylhydrat (Phenol) : $C_{12} H_6 O_2$ und Anisol : $C_{14} H_8 O_2$ heftig, unter Bildung von neuen Körpern, angegriffen. Auch auf alle anderen Kohlenwasserstoffe wirkt Phosphorchlorid nicht ein, während diefs bei allen sauerstoffhaltigen Körpern mit grofser Energie Statt findet.

Es ist bekannt, dafs alle Alkohole, mit Phosphorchlorid behandelt, Chlorüre von Aethyl, Methyl etc. geben, wobei folgende Reaction Statt findet :

$\underbrace{C_4 H_6 O_2}$	$\underbrace{C_2 H_4 O_2}$	$\underbrace{C_{10} H_{12} O_2}$
Alkohol	Holzgeist	Fuselöl

geben unter Austritt von 2 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff und Eintritt von 1 At. Chlor :

$\underbrace{C_4 H_5 Cl}$	$\underbrace{C_2 H_3 Cl}$	$\underbrace{C_{10} H_{11} Cl}$
Chloräthyl	Chlormethyl	Chloramyl.

Ganz ähnlich verhalten sich die flüchtigen Körper mit 4 At. Sauerstoff.

Behandelt man nämlich Benzoësäure mit einem geringen Ueberschufs von Phosphorchlorid, so findet bei 100° heftige Einwirkung Statt; es entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoff, und man erhält eine grofse Menge eines zwischen 198 und 200° siedenden Körpers, der alle Eigenschaften des Benzoylchlorürs besitzt. Auch die von M. bestimmte Dampfdichte kommt damit überein. Aufserdem überzeugte sich M., dafs der Körper in Berührung mit Wasser langsam, aber vollständig zersetzt wird und dabei Salzsäure und Benzoësäure liefert. Diese Zersetzung findet dagegen rasch bei Gegenwart eines Alkalis Statt, und es bildet sich ein Chlorür und ein benzoësaures Salz. Eben so

zeigten noch mehrere andere Reactionen, dafs der gebildete Körper Benzoylchlorid ist.

Diese Resultate liefsen M. vermuthen, dafs Zimmtsäure und Cuminsäure, die so grofse Aehnlichkeit mit Benzoësäure zeigen, sich auf gleiche Weise verhalten würden, und der Versuch bestätigte diese Voraussicht. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid erhält man aus ihnen Producte, die ihrer Zusammensetzung und ihren Reactionen zufolge als die Chlorüre von Cinnamyl und Cumyl betrachtet werden müssen. Sie erleiden durch Wasser eine langsame Umsetzung in Chlorwasserstoffsäure und Zimmtsäure oder Cuminsäure, schneller durch Einflufs von Alkalien. Mit trockenem Ammoniakgas bilden sie neue Amide.

Auch die Säuren mit 6 At. Sauerstoff werden durch Phosphorchlorid in ähnlicher Weise zersetzt. Es treten 2 At. Sauerstoff und 1 At. Wasserstoff aus, während 1 At. Chlor eintritt. So erhält man aus Anissäure : C_{16} H_8 O_6, Anisylchlorür : C_{16} H_7 Cl O_4, das durch Alkalien wieder Anissäure giebt. Da man nun nach Melsens, durch Anwendung von Kaliumamalgam in einer gechlorten Verbindung, das Chlor wieder durch Wasserstoff ersetzen kann, so ist es jetzt möglich, aus Benzoësäure Bittermandelöl, oder aus Zimmtsäure Zimmtöl wieder herzustellen.

Bei der Einwirkung des Phosphorchlorids bemerkte M. stets die Bildung eines sehr flüchtigen Körpers, der ihm dem Chlorphosphoroxyd ähnlich schien; doch konnte er bis jetzt diesen Punkt nicht entscheiden.

Nicotin.

Schlesing *) hat unter Fremy's Leitung einige Versuche mit Nicotin angestellt. Er findet folgende Methode der Darstellung am vortheilhaftesten.

Man behandelt Tabak mit Wasser und concentrirt die Lösung; man vermischt sie dann mit Alkohol, den man gleichfalls nach dem Abgiefsen abdampft. Der Rückstand wird hierauf mit Kali zusammengebracht und mit Aether geschüttelt, welcher das Nicotin auflöst, nebst einigen Substanzen, von denen man es trennt, indem man das Nicotin als oxalsaures Salz niederschlägt. Der Niederschlag wird mit Aether ausgewaschen, durch Kali zersetzt und wieder in Aether gelöst, den man abdestillirt. Der Rückstand der Destillation ist gefärbt, aber durchsichtig und enthält aufser Nicotin noch Wasser, Aether und Ammoniak; eine Temperatur von 140°, der man es einen Tag aussetzt, unterstützt durch einen Strom von trockenem Wasserstoffgas, genügt, die drei letzten Körper zu entfernen, so dafs Nicotin rein und farblos übergeht, wenn man die Temperatur auf 180° erhöht.

Aus gutem Tabak erhält man so 5 — 6 pC. Nicotin.

S. giebt an, dafs seine Analysen die Formel: $C_{10} H_7 N$, welche Melsens angiebt, bestätigen, doch glaubt er durch Messung der zur Neutralisation einer gewissen Menge Nicotins nöthigen Schwefelsäure gefunden zu haben, dafs das Aequivalent verdoppelt werden mufs.

S. bestimmte in verschiedenen Tabaksorten die Menge des Nicotins, indem er 10 Grm. davon mit ammoniakhaltigem Aether auszieht, durch Kochen das Ammoniak entfernt und mit einer titrirten Schwefelsäure neutralisirt. Er versicherte sich,

*) Compt. rendus Bd. XXIII S. 1142.

dafs hierbei alles Nicotin ausgezogen wird, beim Kochen das Ammoniak vollständig, aber durchaus kein Nicotin weggeht und dafs die Menge der Schwefelsäure dem Gehalt an Nicotin proportional ist.

Der Nicotingehalt verschiedener getrockneter Tabaksorten aus Frankreich und Amerika ist demnach folgender :

	pC.
Lot	7,96
Lot et Garonne	7,34
Pas de Calais.	6,29
Elsafs . . .	3,21
Virginia . .	6,87
Kentucky . .	2,09
Maryland . .	2,29
Havanah . .	2 und weniger.

Blutkügelchen.

Duma's*) benutzte eine schon vor längerer Zeit von Berzelius, Müller etc. angewandte Methode zur Gewinnung der Blutkügelchen aus dem Blut. Er vermischt nämlich das von Fibrin befreite Blut mit dem drei- bis vierfachen Volum einer gesättigten Glaubersalzlösung, worauf man durch Filtration die Blutkügelchen von dem gelblich gefärbten Serum trennen kann. Es ist hierzu indessen nothwendig, dafs das Blut ganz frisch ist und dafs während des Auswaschens mit Glaubersalzlösung die Blutkügelchen stets mit Luft in Berührung sind, was man am einfachsten durch Einleiten eines Luftstroms in die Flüssigkeit auf dem Filter erreicht. Statt des Glaubersalzes kann man auch

*) Comptes rendus T. XXII p. 900.

phosphorsaures Natron oder Seignettesalz anwenden, nicht aber Chlorkalium, Chlornatrium oder Ammoniaksalze.

Die vom Serum befreiten Blutkügelchen wurden im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet und waren nach dem Ausziehen mit kochendem Alkohol und mit Aether unlöslich in Wasser, durch das man alles Glaubersalz entfernen konnte. Bei der Analyse gaben dieselben hierauf nach Abzug der Asche :

	Frau	Hund		Kaninchen
Kohlenstoff	55,1	55,1	55,4	54,1
Wasserstoff	7,1	7,2	7,1	7,1
Stickstoff	17,2	17,3	17,3	17,5
Sauerstoff	20,6	20,4	20,2	21,3
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Gechlortes ameisensaures Aethyloxyd und einige Producte desselben.

Schon vor längerer Zeit hat **Malaguti** gezeigt, dafs durch Einwirkung des Chlors im zerstreuten Licht auf Ameisenäther 2 Aeq. Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Chloräquivalenten ersetzt werden. **Cloez***) hat nun das Endproduct der Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht auf diesen Körper untersucht. Er fand seine Formel :

$$C_6\ Cl_6\ O_4 = C_2\ Cl\ O_3 + C_4\ Cl_5\ O.$$

Dieser gechlorte Ameisenäther ist eine farblose Flüssigkeit von starkem, erstickendem Geruch und anfangs scharfem, unangenehmem Geschmack. Bringt man einen Tropfen davon auf die Spitze der Zunge, so wird er bald, indem er sich zersetzt, unerträglich sauer. Specifisches Gewicht = 1,705 bei

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVII p. 297.

18°, Siedepunkt gegen 200°. Er ist im reinen Zustande ohne Zersetzung flüchtig. Die gefundene Dampfdichte ist 9,13, die berechnete (4 Volum) 9,69. Leitet man seinen Dampf durch ein schwachglühendes Porcellanrohr, so erhält man Chlorkohlensäure und den gechlorten Aldehyd von Malaguti.

An feuchter Luft wird er zersetzt, es entstehen Chloressigsäure, Salzsäure und Kohlensäure:

$$C_6\ Cl_6\ O_4,\ 4\ HO = C_4\ Cl_2\ O_3,\ HO + 2\ CO_2 + 3\ H\ Cl.$$

Mit Alkalien zersetzt er sich in derselben Weise.

Läfst man ihn tropfenweise in wäsериges Ammoniak fallen, so bildet er unter Zischen und Wärmeentwickelung einen reichlichen weifsen Niederschlag, der aus Salmiak und einem anderen Körper besteht, den man aus Aether krystallisirt erhalten kann. Die Formel dieses Körpers ist:

$$C_4\ Cl_3\ O_2\ N\ H_2,$$

wonach er das Amid der Chloressigsäure ist, weshalb ihn C. mit dem Namen *Chloracetamid* bezeichnet. Die Bildung dieses Körpers ist ein Beispiel von dem Uebergang der Ameisensäurereihe in die Reihe der Essigsäure. Die Bildung desselben erklärt sich folgendermafsen:

$$C_6\ Cl_4\ O_4 + NH_3 = C_4\ Cl_2\ O_2\ NH_2 + HCl + 2\ C\ Cl\ O.$$

Bei Gegenwart von Wasser wird letzterer Körper (Phosgengas) in Salzsäure und Kohlensäure zersetzt. Mit Alkohol und Holzgeist wird der gechlorte Ameisenäther wie durch die Wärme oder die Alkalien zersetzt. Unter starker Erwärmung bilden sich zwei Schichten, deren obere Salzsäure und Alkohol oder Holzgeist enthält, während die untere bei Anwendung von Alkohol aus zwei Körpern besteht; der eine geht bei 95—100° über und ist chlorkohlensaures Aethyloxyd, der andere weniger flüchtige ist chloressigsaures Aethyloxyd. Folgende Gleichung stellt die Reaction dar:

$$C_6\ Cl_6\ O_4 + 2\ C_4\ H_6\ O_2 = C_4\ Cl_2\ O_3,\ C_4\ H_5\ O + C_2\ Cl\ O_3,\ C_4\ H_5\ O + 2\ HCl.$$

Chloracetamid, das man nach C. auch durch Einwirkung von Ammoniak auf chloressigsaures Aethyloxyd darstellen kann, bildet weifse, perlmutterglänzende Blättchen, oder bei langsamem Verdunsten einer ätherischen Lösung, platte Prismen mit rhombischer Basis. Es hat einen angenehmen aromatischen Geruch und Geschmack, schmilzt bei 135° C. und läfst sich ohne merkliche Aenderung bei einer Temperatur von über 230° destilliren, wobei in der Retorte nur eine Spur zurückbleibt. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether. Mit Kali gemischt, entwickelt es kein Ammoniak; kocht man es aber mit Kalilauge, so geht Ammoniak über und es bleibt chloressigsaures Kali zurück, das durch lange fortgesetztes Kochen in ameisensaures Kali und Chloroform zersetzt wird.

Trockenes Chlorgas zeigt keine Einwirkung auf dasselbe; befeuchtet man es aber mit wenig Wasser, so erhält man nach einiger Zeit ein krystallinisches Product, dessen Formel nach C.:

$$C_4\ Cl_4\ O_2\ N\ H,$$

wonach 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. Dieser Körper löst sich in der Kälte in Ammoniak und den Alkalien auf und bildet mit ihnen salzartige, krystallisirte Verbindungen, weshalb ihn C. *Chloracetaminsäure* nennt. Sie krystallisirt in Nadeln, ist farblos, beinah geruchlos, von sehr unangenehmem Geschmack. Sie schmilzt beim Erwärmen und läfst sich theilweise ohne Zersetzung destilliren. Sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, leicht in Aether löslich. Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt, im leeren Raum abgedampft, eine weifse amorphe Masse, welche an feuchter Luft in krystallinische, glänzende Schüppchen übergeht, die C. als chloracetaminsaures Ammoniumoxyd betrachtet. Die Lösung der Säure in Kali wird beim Erwärmen zersetzt, indem Ammoniak weggeht und kohlensaures Salz und Chlorür zurückbleiben.

Einwirkung des Chlors auf essigsaures Methyloxyd. — Bekanntlich ist das ameisensaure Aethyloxyd und das essigsaure

Methyloxyd isomer, und Kopp*) zeigte, dafs sie auch vollkommen gleichen Siedepunkt und gleiches specifisches Gewicht haben; aber ihre chemischen Eigenschaften sind ganz verschieden; aus dem einen läfst sich Essigsäure und Methyloxyd, aus dem andern Ameisensäure und Aethyloxyd gewinnen. Cloez hat nun das essigsaure Methyloxyd der Einwirkung des Chlors ausgesetzt und das gechlorte essigsaure Methyloxyd C_6 Cl_6 O_4 dargestellt. Auch hier sind die physikalischen Eigenschaften denen des gechlorten ameisensauren Aethyloxyds vollkommen gleich. Aber auch die chemischen Eigenschaften beider Körper sind sich gleich, so dafs man dieselben als identisch betrachten mufs. Sowohl durch Wärme, als durch Alkalien, Wasser, Alkalien und Alkohol entstehen die im Vorhergehenden beschriebenen Körper. Hierbei hat also das Product der Substitution von Wasserstoff durch Chlor, den „chemischen Typus« nicht beibehalten.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Zucker.

Filhol**) hat die Reaction der Schwefelsäure auf Rohrzucker als ein anwendbares Mittel vorgeschlagen, um sich Kohlenoxydgas in gröfserer Menge zu verschaffen. Seinen Angaben nach entsteht neben dem Kohlenoxydgas nur Kohlensäure. Nach Marchand***) bilden sich jedoch zugleich beträchtliche Mengen von schwefliger Säure, so dafs die Reaction Aehnlichkeit hat mit der von Schwefelsäure auf Holzkohle. Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich sogleich ein Gemenge

*) Diese Annal. Bd. LV S. 180.

**) Diese Annal. Bd. LVI S. 219.

***) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXXVII S. 254.

der drei Gasarten, in denen Kohlenoxydgas vorherrscht. Das Ende der Operation zeichnet sich durch ein Uebermaafs von schwefliger Säure aus.

I. Zu Anfang der Entwickelung.		II. Zu Ende der Entwickelung.
66 Vol.	Kohlenoxyd	17
17 „	Kohlensäure	20
23 „	schweflige Säure	63.

Der schwarze kohlige Rückstand enthält nach dem Auswaschen weder Schwefel noch Schwefelsäure.

Ueber die Umwandlung des Rohrzuckers in eine mit Cellulose und Inulin isomere Substanz;

von *Th. Tilley* und *D. Maclagan*.

Es ist eine allen Fabrikanten der sogenannten Limonade bekannte Thatsache, dafs bei langem Stehen der Mischung von Zuckerlösung mit Weinsäure und ätherischen Oelen, in welche Kohlensäure geprefst wird, sie sich verdickt und eine zähe Consistenz annimmt. T. und M. untersuchten den Inhalt einer solchen Flasche und vermischten sie mit der sechs- bis siebenfachen Menge Alkohol, wodurch die gummiartige Materie fest wurde und nach dem Trocknen so hart war, dafs sie sich pulverisiren liefs. Sie hatte dann ein halbdurchsichtiges, hornartiges Ansehen. Der Alkohol enthält einen dunkeln, unkrystallisirbaren Zucker und die zugesetzte Säure.

Die gummiartige Substanz bildet mit kochendem Wasser eine nur schwierig filtrirbare schleimige Flüssigkeit, welche mit Jod keine Reaction gab. Bei der Trommer'schen Probe zeigte sie weder die Reaction des Dextrins, noch des Zuckers oder Gummis. Mit essigsaurem Bleioxyd gab sie einen Niederschlag.

Sie enthielt 1,37 pC. Asche und nach Abzug derselben wurde bei der Verbrennung erhalten :

	gefunden		Aeq.	berechnet
Kohlenstoff	43,80	43,31	24	43,71
Wasserstoff	6,14	6,80	21	6,25
Sauerstoff	50,06	49,89	21	50,04
	100,00	100,00		100,00.

Sie ist demnach aus Rohrzucker durch Abgabe von ½ Aeq. Wasser entstanden :

$$C_{24}\ H_{22}\ O_{22} + HO = C_{24}\ H_{21}\ O_{21}$$

und hat demnach eine der Cellulose oder dem Inulin ähnliche Zusammensetzung.

Die Verbindung mit Bleioxyd enthält von diesem 55,80 pC.

(Phil. Mag. Nr. 148 p. 12.)

Neue Bildung des Urethans.

Das Urethan wurde zuerst von Dumas durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlensäureäther erhalten. A. Wurtz *) hat denselben Körper auf eine eigenthümliche Weise dargestellt. Er sättigt Alkohol mit gasförmigem Chlorcyan und setzt diese Lösung der Sonne aus, oder erwärmt sie einige Stunden im Wasserbade. Am zweckmäfsigsten bedient man sich hierbei eines Kolbens mit langem Hals, dessen Ende man vor der Lampe zuschmilzt. Die Auflösung verliert hierbei ihren scharfen Geruch und es bilden sich Krystalle von Salmiak. Die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit unterwirft man der Destil-

*) Compt. rendus Bd. XXIII p. 506.

lation; die ersten Portionen des Destillats scheiden sich in zwei Schichten, deren eine unter 20° siedet und grofsen Theils aus Chlorwasserstoffäther besteht. Nachdem dieser Aether abdestillirt ist, erhält sich der Siedepunkt längere Zeit auf 80°, steigt aber nach und nach, und in dem Retortenhals setzt sich eine weifse Substanz in blättrigen Krystallen an. Dieser Körper siedet bei 180°; er löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt daraus sehr leicht. Die Analyse, sowie die Dampfdichte, führte zur Formel : $C_6 H_7 N O_4$, welche mit der des Urethans identisch ist. Ebenso zeigen beide Körper die nämlichen Eigenschaften. Folgende Gleichung erklärt die Bildung dieses Körpers :

$$C_2 N Cl + 2 C_4 H_6 O_2 = C_6 H_7 N O_4 + C_4 H_5 Cl.$$

Die Bildung des Salmiaks läfst sich durch eine Zerlegung des Chlorcyans mit dem Alkohol in Kohlensäureäther und Salmiak erklären, doch gelang es W. nicht, die Gegenwart des ersteren Körpers nachzuweisen.

Säuren im Tabak.

Goubil*) hat unter Frémy's Leitung sich mit der Untersuchung der im Tabak enthaltenen Säuren beschäftigt. Behandelt man Tabaksblätter mit Wasser, so erhält man eine in der Regel saure Lösung; Vauquelin und andere Chemiker schrieben diese saure Reaction saurem, äpfelsaurem Kalk zu. Da aber Vauquelin seine Versuche zu einer Zeit anstellte, in der die Eigenschaften der Aepfelsäure noch nicht genau bekannt waren,

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVII p. 503.

so hielt es G. für nothwendig, sie zu wiederholen und die Aepfelsäure im reinen Zustande darzustellen. Er fand die Angabe Vauquelin's richtig und wies zugleich noch die Gegenwart einer anderen organischen Säure, der Citronensäure, nach. Auf folgende Art erhielt G. die Aepfelsäure. Er erschöpfte die Blätter mit kochendem Wasser und seihte durch Leinwand; zur erkalteten Flüssigkeit setzte er essigsaures Bleioxyd im Ueberschufs, wobei ein reichlicher, gelber Niederschlag entstand, den man durch Absetzen auswaschen kann. Den mit kaltem Wasser ausgewaschenen Niederschlag bringt man bei etwa 60° mit verdünnter Schwefelsäure zusammen und erhält so nach der Filtration eine saure, stark gefärbte Flüssigkeit, die man in zwei Theile theilt, deren einen man mit Ammoniak sättigt, worauf man beide Theile zusammen zur Syrupsconsistenz abdampft. Nach 24 Stunden haben sich schöne Krystalle abgesetzt, die man durch Thierkohle und mehrmalige Krystallisation reinigt. Aus diesem Salz stellte G. das Bleisalz und hieraus durch Schwefelwasserstoff die Säure dar, die er durch Abdampfen im leeren Raum in fester Form darstellte.

Durch die Analyse des Bleisalzes wurde die Zusammensetzung des äpfelsauren Bleioxyds gefunden.

Der Tabak enthält ziemlich beträchtliche Mengen von Aepfelsäure; aus 1 Kilogramm getrockneter Blätter erhält man 35 — 40 Grm. saures äpfelsaures Ammoniak.

Zersetzt man den aus dem Tabakauszug erhaltenen Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff statt durch Schwefelsäure, so erhält man eine sehr saure und stark gefärbte Flüssigkeit, in der Vauquelin die Gegenwart der Aepfelsäure nachwies, die aber aufserdem Phosphorsäure, Citronensäure und ziemlich viel Kalk enthält. Schlägt man nochmals mit Blei nieder und zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, so erhält man stets weniger gefärbte Flüssigkeiten, die aber immer noch

Kalk enthalten. Durch Concentration und wochenlanges Stehenlassen erhält man körnige Krystalle, die man durch Umkrystallisiren in absolutem Alkohol von Kalk befreit. Die so erhaltenen Krystalle haben vollkommen das Aussehen der Citronensäure; durch Destillation gaben sie Aconitsäure. Bei der Analyse gab das Bleisalz 67,70 pC. Bleioxyd; das citronensaure Bleioxyd enthält 67,0 pC. Bleioxyd. Auch eine Verbrennung gab mit der Theorie ziemlich übereinstimmende Resultate.

Zur Darstellung dieser Säure benutzt man indessen am besten die Mutterlaugen, aus denen das äpfelsaure Ammoniak sich abgesetzt hat. Man schlägt sie durch Blei nieder und verfährt dann weiter, wie oben angegeben. Die Citronensäure ist nur in geringer Menge in dem Tabak enthalten, und die Gegenwart des Kalkes erschwert aufserdem sehr die Krystallisation. Aufser diesen beiden Säuren konnte G. in den von ihm untersuchten Tabaksorten von Virginien und Dep. du Lot keine anderen organischen Säuren auffinden.

Darstellung des Alloxans.

Gregory*) giebt nun folgende Methode zur Darstellung des Alloxans an, die sich von seiner früheren**) hauptsächlich durch Anwendung stärkerer Salpetersäure und gröfsere Einfachheit unterscheidet.

2 — 2½ Unzen farbloser Salpetersäure von 1,412 specifischem Gewicht werden in ein Becherglas gebracht und so viel

*) Philosoph. Mag. Nr. 190 pag. 550.

**) Diese Annal. Bd. XXXIII. S. 336.

Harnsäure zugebracht, als auf der Spitze eines schmalen Spatels liegen bleibt. Man rührt gut um, worauf nach wenigen Minuten das Aufbrausen anfängt, wobei die Flüssigkeit sich erwärmt. Nachdem sich Alles aufgelöst hat, bringt man eine neue Portion Harnsäure hinzu, indem man die Flüssigkeit sich nur wenig erwärmen läfst. Nach mehrmaligem Wiederholen beginnen in der warmen Flüssigkeit Krystalle von Alloxan zu erscheinen, doch fährt man mit dem Eintragen der Harnsäure unter denselben Vorsichtsmafsregeln fort, bis beim Abkühlen beinahe die ganze Flüssigkeit sich mit Krystallen füllt, bei welchem Zeitpunkt die warme Flüssigkeit dickflüssig ist. Diefs tritt gewöhnlich ein, wenn zu 2½ Unzen Salpetersäure 1200 Gran trockene Harnsäure gebracht wurden.

Man läfst das Ganze über Nacht stehen und sammelt das ausgeschiedene Alloxan dann auf einem mit Asbest verstopften Glastrichter. Die Mutterlauge wird vorsichtig mit eiskaltem Wasser verdrängt, bis sie nur schwach sauer schmeckt. Das wasserfreie Alloxan auf dem Trichter wird dann möglichst wenig in Wasser von 60 — 65° C. gelöst, woraus es beim Abkühlen krystallisirt. Die Mutterlauge dieser Krystalle giebt, bei dem Abdampfen bei derselben Temperatur, eine zweite Krystallisation. Die letzte Mutterlauge, sowie die abgelaufene Salpetersäure, mischt man mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Wasser und behandelt sie mit Schwefelwasserstoff, bis das Alloxan in Alloxantin übergeführt ist. G. erhielt hierbei im Mittel 102 pC. krystallisirtes Alloxan, wenn man nämlich das erhaltene Alloxantin als solches berechnet.

Zimmtsäure.

E. Kopp*) hat einige Verbindungen der Zimmtsäure und deren Zersetzungsproducte untersucht. Er stellte die Zimmtsäure aus Perubalsam dar, indem er ihn in verdünnte, siedende Kalkmilch nach und nach eintrug. Hierdurch erhält man unlöslichen zimmtsauren Kalk und unlösliche Kalkverbindungen der Harze, die man mehrmals mit kochendem Wasser behandelt. Beim Abkühlen der filtrirten Lösungen setzt sich fast weißer, zimmtsaurer Kalk in krystallinischen Massen ab. Durch Salzsäure zerlegt, erhält man fast reine Zimmtsäure. Zur völligen Reinigung destillirt man sie entweder, oder man bildet das Ammoniaksalz und zerlegt dieses durch Salzsäure.

Schmelzpunkt der Säure 129°, Siedepunkt 300 — 304°, specifisches Gewicht der festen Säure 1,245.

Zimmtsaurer Kalk setzt sich aus der heifsen Lösung beim Erkalten in leichten Massen von wenig krystallinischem Ansehen ab. Formel: C_{18} H_7 O_3, CaO + 2 aq.

Zimmtsaures Aethyloxyd wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung von 5 Thln. Alkohol und 3 Thln. Zimmtsäure und Destillation über Bleioxyd dargestellt. Specifisches Gewicht bei 0° = 1,126, Siedepunkt 262°. Plantamour hat denselben bei 205° C. gefunden, Marchand bei 263°.

Zimmtsaures Methyloxyd wurde auf dieselbe Art wie die vorhergehende Verbindung erhalten. Oelartige, farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch. Specifisches Gewicht = 1,106, Siedepunkt 241°.

Zimmtsaures Kupferoxyd erhält man leicht durch Vermischen der warmen Lösungen von zimmtsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Kupferoxyd.

*) Compt. rendus T. XXI p. 1376.

Bei der Untersuchung der Producte der trocknen Destillation dieses Salzes fand K. dieselben Resultate wie Hempel *). Das erhaltene Styrol (das er Cinnamen nennt) wurde analysirt und mit mehreren Reagentien behandelt. Doch giebt er Nichts an, was nicht schon durch die Untersuchung des Styrols von Blyth und Hofmann **) bekannt gewesen wäre.

Ueber das Wachs von Chamaerops;

von *Teschemacher.*

Es werden jährlich in den Vereinigten Staaten von Amerika 3 Millionen Palmblätter zur Fabrikation der Strohhüte von Cuba und andern westindischen Inseln eingeführt. Sie kommen gröfstentheils von der niedrigen Palmenart Chamaerops humilis. Sie sind, getrocknet, mit einem weifsen Pulver bedeckt, unter welchem ein glänzender Firnifs die ganze Oberfläche des Blatts bedeckt. Beide Substanzen sind vegetabilisches Wachs. Von einem dieser Blätter erhielt Teschemacher, durch Abschaben mit dem Daumen, 90 Gran weifses Wachs, und dann durch Auskochen mit Alkohol noch 300 Gran grau gefärbtes. Bei der Fabrikation fallen beide ab und werden weggeworfen, wodurch jährlich etwa 100000 Pfund verloren gehen.

Durch siedenden Alkohol wird dieses Wachs, wie das andere, in Cerin und Myricin getrennt. Das weifse Wachs enthält etwa 80 pC. Myricin und 20 pC. Cerin, während das durch Auskochen mit Alkohol erhaltene, eben dieser Darstellung wegen,

---

*) Diese Annal. Bd. LIX S. 317.

**) Diese Annal. LIII S. 289.

nur Spuren von Myricin enthält. Bienenwachs enthält zwischen 70 und 90 pC. Cerin.

Das Wachs von Ceroxylon andicola, einer von Humboldt in den Anden gefundenen Palmenart, wurde analysirt und dem Bienenwachs ähnlich zusammengesetzt gefunden :

	Bienenwachs	Palmwachs
Kohlenstoff	80,14	80,28
Wasserstoff	14,08	13,20
Sauerstoff	5,78	6,52.

(Phil. Mag. Nr. 188 p. 350.)

Behenöl.

Walter*) hat in dem Behenöl nach der Verseifung keine flüchtige fette Säure, sondern vier feste gefunden, nämlich : Stearinsäure, Margarinsäure und zwei neue Säuren, die er Behensäure und Moringasäure nennt. Behensäure findet sich in dem Behenöl in sehr geringer Menge, so dafs W. sie anfangs mit der Margarinsäure verwechselte.

Ihre Zusammensetzung ist :

	berechnet	gefunden
C_{30}	74,3	74,3
H_{30}	12,3	12,5
O_4	13,4	13,0.

Die Behensäure hat noch gröfsere Aehnlichkeit mit der Aethalsäure, wie mit Margarinsäure. Sie löst sich in Alkohol leichter als letztere, aber schwerer als die Aethalsäure und krystallisirt aus dieser Lösung in sehr voluminösen Warzen, während die Aethalsäure entweder in Nadeln, oder blumenkohl-

*) Compt. rend. Bd. XXII p. 1143.

artig erhalten wird. Die Behensäure schmilzt zwischen 52 und 53° und steht so zwischen der Athalsäure und Myristinsäure, von denen die erste bei 55° und die letzte bei 49° schmilzt.

Behensäureäther ist in Alkohol leicht löslich und setzt sich aus der Lösung in krystallinischen Massen ab. Er schmilzt bei sehr niedriger Temperatur, so dafs, wenn man ihn zwischen Papier prefst, die Wärme der Hand hinreicht, ihn zu schmelzen. Seine Formel ist : $C_{30}\ H_{29}\ O_3 + C_4\ H_5\ O$.

	berechnet	gefunden
C_{34}	75,5	75,8
H_{34}	12,6	12,7
O_4	11,9	11,5.

Durch diese Säure wird eine Lücke in der Reihe der fetten Säuren ausgefüllt; es ist nämlich :

Margarinsäure	C_{34}	H_{34}	O_4	Schmelzpunkt 60°
Athalsäure	C_{32}	H_{32}	O_4	„ 55°
Behensäure	C_{30}	H_{30}	O_4	„ 53°
Myristinsäure	C_{28}	H_{28}	O_4	„ 49°.

Die *Moringasäure* (abgeleitet von Moringa aptera, der Pflanze, die die Behennüsse liefert) zeigte im leeren Raum, über Schwefelsäure getrocknet, folgende Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
C_{30}	75,0	74,9
H_{28}	11,7	11,8
O_4	13,3	13,3.

Die Formel unterscheidet sich von der der Behensäure nur durch 2 At. Wasserstoff.

Die Moringasäure ist farblos oder schwach gelblich gefärbt, von fadem Geschmack und schwachem Geruch; sie röthet Lackmuspapier und ist in Alkohol leicht löslich; sie löst sich in Holzgeist, Aether und Terpentinöl; specifisches Gewicht = 0,908 bei 12,5° C. Bei niederer Temperatur nimmt sie krystallinische

Structur an. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wird sie blutroth; dieselbe Farbe erhält die darunter befindliche Schwefelsäure. Beim Erhitzen wird sie unter Entwickelung von schwefliger Säure geschwärzt. Durch die Analyse der Aether- und der Methylverbindung wurde die Formel der Säure constatirt.

Reaction auf Strychnin.

Otto*) gebraucht statt des von Marchand**) angewandten Bleihyperoxyds bei der Prüfung auf Strychnin eine sehr kleine Menge einer Lösung von chromsaurem Kali. Man bringt dieselbe zu der Auflösung des Strychnins in concentrirter Schwefelsäure, worauf sofort die prachtvolle violette Färbung deutlicher, als bei Anwendung des Bleihyperoxyds hervortritt.

Ueber das Chlorcyanilid;

von *A. Laurent.*

Behandelt man festes Chlorcyan mit Anilin, bei Gegenwart von Wasser, so bildet sich sogleich eine Verbindung (Chlorcyanilid), welche eine analoge Zusammensetzung mit der Verbindung von Chlorcyan und Ammoniak hat. Ihre Bildung erklärt sich durch:

$$C_6\,N_3\,Cl_3 + C_{24}\,H_{28}\,N_4 = \underbrace{(C_{48}\,N_3\,Cl + C_{24}\,N_2\,H_{12})}_{\text{Chlorcyanilid,}} \quad 2\,(H\,Cl + C_{12}\,H_7\,N),$$

*) Journal für prakt. Chemie Bd. XXXVIII S. 511.

**) Diese Annal. Bd. XLVIII S. 243.

d. h. es bildet sich Chlorcyanilid und 2 Aequivalente salzsaures Anilin.

Durch Erwärmen verliert das Chlorcyanalid das Chlor, indem sich Salzsäure entwickelt, und es bleibt eine Substanz, deren Zusammensetzung durch C_{30} N_5 H_{11} ausgedrückt werden mufs.

Mit Kali behandelt, giebt das Chlorcyanilid Salzsäure ab, an deren Stelle Wasser tritt, so dafs eine Verbindung entsteht, deren Formel C_{30} H_{13} N_5 O_2 ist.

(Comptes rendus T. XXII p. 695.)

Ueber das Kieselfluoranilid;

von *A. Laurent* und *J. Delbos.*

Anilin absorbirt Kieselfluorgas sehr leicht, wobei sich eine krystallisirte Verbindung bildet, die 5 Aeq. Anilin und 3 Aeq. Kieselfluor (F_4 Si_3) enthält.

Aber das ist nur ein Gemische von fluorwasserstoffsaurem Anilin und von einem Kieselfluorwasserstoffanilid, dessen Formel sich durch C_{48} H_{27} F_{11} Si_6 N_4 darstellen lassen mufs.

Behandelt man dieses Gemenge mit 86procentigem Alkohol, so löst sich das fluorwasserstoffsaure Anilin auf und das Anilid nimmt 6 At. Wasser auf, wodurch die neue Verbindung *Kieselfluoranilid* entsteht, deren Formel : C_{48} H_{33} F_{11} Si_6 O_6 N_4.

Dieser Körper krystallisirt leicht aus Alkohol und ist ohne Zersetzung flüchtig. Durch Basen wird er wieder in Kieselsäure, Fluorwasserstoffsäure und Anilin zersetzt.

(Comptes rendus T. XXII p. 697.)

Eidotter.

Gobley*) hat bei der Untersuchung des Eigelbs folgende Stoffe in demselben gefunden:

1) Wasser; 2) albuminartiger Körper (Vitellin); 3) Olein; 4) Margarin; 5) Cholesterin; 6) Margarinsäure; 7) Oelsäure; 8) Phosphorglycerilsäure; 9) Milchsäure und Fleischextract; 10) verschiedene Salze als: Chlornatrium, Chlorkalium, Salmiak, schwefelsaures Kali, phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia; 11) einen gelben und einen rothen Farbstoff; 12) eine stickstoffhaltige organische Substanz, welche, wie es scheint, nicht Albumin ist.

Die Oel-, Margarin- und Phosphorglycerilsäure scheinen mit Ammoniak verbunden zu seyn. Berzelius glaubt, dafs das Eieröl, weil es so leicht ranzig wird, flüchtige fette Säuren enthält, doch konnte G. keine auffinden; eben so wenig fand er Leim, wie es von Andern angenommen wird.

Die Menge des Wassers wurde durch Trocknen im Wasserbade unter fortwährendem Umrühren bestimmt, nachdem das Eigelb zuvor von anhängendem Eiweifs durch Reiben mit Leinwand befreit worden war.

191 Grm. Eigelb verloren bei 100° C. 100 Grm. Wasser oder 52,36 pC.; bei einem anderen Versuch verloren 211 Grm. Eigelb 108 Grm. Wasser oder 51,18 pC., und 123 Grm. Eigelb 82 Grm. Wasser = 50,93 pC.

Offenbar wurde durch Anwendung so grofser Mengen die Genauigkeit nicht vermehrt. Das Eigelb wird bei dieser Operation nach und nach fester, dann pulverförmig und auf der Oberfläche ölig. Zuletzt bildet es einen ziemlich flüssigen Brei, der beim Erkalten wieder pulverförmig wird.

*) Journ. de Pharm. et de Chim. T. IX p. 1.

Der eiweifsartige Körper im Eigelb wurde von Jones und von Dumas und Cahours als von Albumin verschieden gefunden und *Vitellin* genannt. Das Vitellin, wie es G. im coagulirten Zustand erhielt, ist fest, farblos, geruchlos und geschmacklos. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; löst sich in Salzsäure unter blauer Färbung auf; mit Kalilauge in der Kälte zusammengebracht, wird es gallertartig, durchsichtig und löst sich dann beim Erwärmen auf. Wenn man nur so weit erwärmt, dafs nach Zusatz einer Säure sich kein Schwefelwasserstoff entwickelt, so erhält man nach der Neutralisation mit Essigsäure einen gallertartigen Niederschlag, den G. für Proteïn hält.

Vitellin enthält Schwefel und Phosphor; 2,585 Grm. Substanz gaben 0,210 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,180 Grm. phosphorsauren Baryt, oder 1,17 pC. Schwefel und 1,02 pC. Phosphor; doch hat G. nicht angegeben, auf welche Weise er diese Substanzen oxydirt hat.

G. stellte das Vitellin dar, indem er das Eigelb nach dem Trocknen in dünnen Schichten auf Leinwand, so lange mit kochendem Alkohol auszog, bis der Rückstand farblos war und erhielt so 16,56 pC. aschenhaltiges Vitellin.

Das Vitellin enthielt dann 4,82 pC. Asche und gab bei der Analyse:

	G.	D. u. C.
Kohlenstoff	52,26	51,60
Wasserstoff	7,25	7,22
Stickstoff	15,06	15,02
Sauerstoff, Schwefel u. Phosphor	25,43	26,16
	100,00	100,00.

Beim Erwärmen scheint das Eigelb bei etwa 70° C. coagulirt zu werden, hat man es aber vorher von einem Theil des Wassers befreit, so wird es erst bei 85° C. vollständig coagulirt.

Alkohol coagulirt das Eigelb, indem er sich färbt und einen Theil desselben auflöst. Von Mineralsäuren und concentrirten organischen Säuren wird es ebenfalls coagulirt; letztere lösen es aber in verdünntem Zustande zu einer opalisirenden Flüssigkeit auf.

Die wässerige Lösung des Vitellins, wie man sie durch Schütteln des Eigelbs mit Wasser erhält, zeigte sich von Albuminlösung durch ihre neutrale oder sehr schwachsaure Reaction verschieden, sowie darin, dafs sie mit Blei- und Kupfersalzen keine Niederschläge gab. G. läfst es daher unentschieden, ob Vitellin eine besondere Substanz, oder nur durch den Mangel an Alkali von Albumin verschieden ist; er hat nicht versucht, ob die Reactionen beider nach Zusatz einer geringen Menge Alkali gleich werden.

Das Eieröl erhält man entweder durch starkes Auspressen des getrockneten Eigelbes, oder durch Behandeln desselben mit Aether. Nach letzterem Verfahren erhält man zwar mehr, aber es besitzt einen scharfen Geschmack und unangenehmen Geruch, wefshalb G. ersteres vorzog, wodurch er 21,31 pC. Oel erhielt. Einige Zeit nach seiner Bereitung setzt das Oel eine, namentlich bei niedriger Temperatur, bedeutende Menge eines festen Körpers ab, der aus Margarin, Oleïn, Cholsterin und einem Farbstoff besteht. Kodweifs*) hat indessen schon früher das Vorkommen von Talgsäure im Eigelb nachgewiesen, die demnach in diesem Absatz vorhanden seyn mufs. Kochender Alkohol zieht aus diesem Absatz Cholsterin aus, das sich beim Erkalten in orange gefärbten Krystallen absetzt.

Das Eieröl enthält weder Schwefel noch Phosphor, indem nach dem Verbrennen mit Soda und Salpeter der Rückstand weder Schwefelsäure noch Phosphorsäure enthielt.

---

*) Diese Annal. Bd. LIX S. 261.

Das Eieröl wurde mit siedendem Alkohol von 88 pC. behandelt, bis sich beim Abkühlen desselben kein Cholsterin mehr absetzte; der nur wenig gefärbte Rückstand wurde hierauf mit Kalilauge verseift, die gebildete Seife durch Salzsäure zersetzt und aus der wässerigen Flüssigkeit nach dem Eindampfen durch starken Alkohol das Glycerin ausgezogen. Die abgeschiedenen fetten Säuren lösten sich nach dem Auswaschen mit Wasser vollständig in 88procentigem siedendem Alkohol; beim Erkalten schied sich eine feste Substanz aus. Sie wurde zwischen Filtrirpapier gepreſst, in Alkohol wieder gelöst und gepreſst, bis sich ihr Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Die alkoholische Lösung wurde im Wasserbade abgedampft und hinterliefs eine ölartige Flüssigkeit, die bis —.3° C. erkaltet, dann filtrirt, die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Oelsäure zeigte. In 100 Theilen enthielt sie :

Kohlenstoff	77,47
Wasserstoff	11,68
Sauerstoff	10,85.

Der Schmelzpunkt der festen Fettsäure war 60° C. Sie krystallisirte aus Alkohol nach Art der Margarinsäure, deren Eigenschaften und Zusammensetzung sie zeigte. G. fand in 100 Theilen :

Kohlenstoff	76,50
Wasserstoff	11,98
Sauerstoff	11,52.

Lecanü hat zuerst in dem Eigelb das Cholsterin aufgefunden, indem er durch Erkalten des Eieröls eine in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Substanz erhielt, welche nicht verseifbar war und bei 145° schmolz. G. erhielt dieselben Resultate; das Cholsterin schmolz bei 145° C. und wurde bei 137° C. wieder fest; bei der Elementaranalyse zeigte es aufserdem mit Cholsterin gleiche Zusammensetzung. G. reinigte dasselbe durch wiederholtes Auflösen in kochendem Alkohol,

Auspressen zwischen Papier und mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol, dem etwas Kali zugesezt war. Er erhielt so im Mittel 2,18 pC. reines Cholsterin aus dem Eieröl.

Behandelt man Eigelb, das von dem gröfsten Theil seines Wassers befreit ist, mit kochendem Alkohol oder mit Aether, so hinterlassen diese Flüssigkeiten nach dem Verdampfen einen Rückstand von Eieröl und eine weifse Masse, die G. mit dem Namen *zähe Substanz* bezeichnet. Man trennt beide durch Filtration, indem das Oel allein durch das Papier geht; den Rückstand befreit man durch Ausbreiten auf Papier von dem gröfsten Theil des Oels. Er ist dann durchscheinend, weich, orangenfarbig und vom Geruch nach hart gekochten Eiern. Er ist ohne Reaction auf Lackmus, schmiltzt nicht beim Erwärmen, sondern bläht sich auf, verbreitet ammoniakalische Dämpfe und hinterläfst eine von Phosphorsäure saure Kohle. Mit salpetersaurem Ammoniak eingeäschert, erhält man Phosphorsäure, und mit kohlensaurem und salpetersaurem Kali, phosphorsaures Kali.

Diese zähe Substanz vertheilt sich in Wasser und bildet damit eine Emulsion, welche beim Erwärmen milchig wird. Sie löst sich in Aether ohne merklichen Rückstand, absoluter Alkohol löst sie in der Kälte unter Zurücklassung von Olein und Margarin. 88procentiger Alkohol löst sie nur in der Wärme, beim Erkalten scheidet sich die zähe Substanz wieder aus, und an der Oberfläche krystallisirt Cholsterin. Kalilauge entwickelt beträchtliche Mengen von Ammoniak. Im reinen Zustand besteht diese Substanz aus einer Mischung von Oelsäure, Margarinsäure und einer eigenthümlichen phosphorhaltigen Säure; diese drei Säuren sind mit Ammoniak verbunden und bilden eine wahre Seife, welche von einer stickstoffhaltigen organischen Substanz eingehüllt ist, die G. Vitellin nicht zu seyn scheint. In verdünnten vegetabilischen Säuren vertheilt sich dieser Körper sehr gut, aber er löst sich nicht, was er in verdünnten Mineralsäuren thut. Beim Erwärmen wird die Flüssigkeit milchig, ohne

Zersetzung der Substanz. Vertheilt man die Substanz in mit Salzsäure angesäuertem Wasser und erwärmt gelinde, so wird sie unvollständig zersetzt; denn schüttelt man sie mit Aether, so erhält man eine grünliche Flüssigkeit, die ein phosphorhaltiges Fett gelöst hat, während nach vollständiger Zersetzung der fette Körper nicht die geringste Menge Phosphor enthält. Erwärmt man im Wasserbade die Substanz mit verdünnter Salzsäure, so bilden sich drei Schichten, eine obere ölartige, eine untere wässerige, die trübe und schwach gefärbt ist und zwischen beiden eine dünne, aus kleinen grauen Häutchen bestehende. Nach dem Erkalten kann man den fetten Körper in Aether lösen und die graue Substanz durch Filtration trennen. Das fette Oel, das man durch Verdampfen des Aethers erhält, enthält keinen Phosphor. Mit siedendem, 88procentigem Alkohol behandelt, bleibt Oleïn und Margarin zurück, die Lösung enthält Oelsäure, Margarinsäure und Cholsterin. Die Häutchen bestehen aus einer stickstoffhaltigen organischen Substanz. Die saure Flüssigkeit enthält keine merkliche Menge von Phosphorsäure, aber einen phosphorhaltigen Körper; denn nach dem Eindampfen bis zu einem gewissen Punkt findet man Phosphorsäure. Beim Abdampfen zur Trockene entwickeln sich ammoniakalische Dämpfe, und es bleibt eine von Phosphorsäure saure Kohle. Entfernt man aus der sauren Flüssigkeit die Phosphorsäure durch Bleioxyd und das Bleioxyd durch Schwefelsäure, so erhält man nach dem Abdampfen schwefelsaures Ammoniak, das sich durch Wasser herausziehen läfst; dagegen ist kein schwefelsaures Natron oder Kali in merklicher Menge vorhanden.

Zersetzt man die zähe Substanz durch Salzsäure und filtrirt sie durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter, wascht dann aus und behandelt sie mit 88procentigem, siedendem Alkohol, so löst derselbe Oelsäure, Margarinsäure und Cholsterin auf, während Oleïn, Margarin und die grauen Häutchen zurückbleiben. Nach 24 Stunden ist die Margarinsäure nebst etwas

Cholsterin auskrystallisirt und das Cholsterin hat sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ausgeschieden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Pressen zwischen Papier erhielt G. so eine der Margarinsäure vollkommen ähnliche Säure, die aber bei 58°,5 C. schmolz. Vielleicht rührte diefs von einer Beimischung von Talgsäure her, da bekanntlich Mischungen beider Säuren *) einen niedrigen Schmelzpunkt zeigen. G. behandelte das Bleisalz der Säure mit Aether, um die Oelsäure zu entfernen, zersetzte dasselbe dann durch Salzsäure und gewann so eine bei 60° schmelzende Säure, die bei der Analyse die Zusammensetzung der Margarinsäure zeigte.

Die alkoholische Lösung hinterliefs beim Verdampfen einen ölartigen Körper, der auf — 4° C. erkaltet und mehrmals filtrirt wurde, worauf er die Eigenschaften und Zusammensetzung der unreinen Oelsäure zeigte, indem die Analysen mit der von Chevreul übereinstimmende Resultate gab. Die Menge der fetten Säuren in dem Eigelb ist ziemlich beträchtlich, indem G. im Mittel 7,23 pC. daraus erhielt.

Die im Vorhergehenden erwähnten grauen Häutchen sind stickstoff- und schwefelhältig, doch wahrscheinlich von Vitellin verschieden, da sie in der zähen Substanz, die durch Behandeln des Eiergelbs mit Alkohol oder Aether erhalten wird, enthalten sind. In concentrirter Salzsäure lösen sie sich mit blauer Farbe. Sie sind nur in sehr geringer Menge darin enthalten.

Die Gegenwart von Phosphor im Eigelb ist schon lange bekannt, und Prout hat durch Verbrennen mit Salpeter denselben quantitativ bestimmt, ohne jedoch die Substanz aufzusuchen, mit der er verbunden ist. Dieselbe ist eine phosphorhaltige Säure, welche man erhält, wenn man die zähe Substanz

*) Diese Annal. Bd. LVII S. 37.

18 — 24 Stunden lang mit Kalilauge in Berührung bringt, im Wasserbade erhitzt und mit einem geringen Ueberschufs von Essigsäure zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit enthält dann den phosphorhaltigen Körper und aufserdem essigsaures Kali, etwas Chlornatrium, phosphorsauren Kalk und Fleischextract. Man trennt erstere von den andern durch Zusatz von Bleizucker, wodurch ein weifser Niederschlag entsteht, der mit Wasser ausgewaschen und in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vorsichtig etwas abgedampfte Lösung enthält manchmal etwas Salzsäure und immer etwas Phosphorsäure, die von dem phosphorsauren Kalk stammt. Erstere trennt man durch Zusatz von Silberoxyd, Filtriren des Chlorsilbers und Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Entfernung des aufgelösten Silberoxyds. Die Phosphorsäure entfernte G. durch Neutralisiren mit Kalkwasser, wodurch phosphorsaurer Kalk sich abscheidet. Beim Abdampfen setzt sich hierauf das Kalksalz der phosphorhaltigen Säure in weifsen, glänzenden Blättchen ab, die man auf Papier trocknet. Aus diesem Kalksalze scheidet man den Kalk durch Oxalsäure ab, worauf man die Flüssigkeit nur bis zu einem gewissen Punkte abdampfen kann, indem sie, weiter abgedampft, durch Zersetzung der Säure Phosphorsäure enthält. Durch Abdampfen im leeren Raum gewinnt man sie als klebrige unkrystallisirbare Masse von sehr saurem Geschmack; sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, doch enthält sie keine Phosphorsäure. Sie selbst wurde nicht analysirt, sondern ihr Kalksalz. Aus dem Eigelb wurde etwa 1,2 pC. davon erhalten. Das Kalksalz hat einen schwach sauren Geschmack, verträgt 50° C. ohne Zersetzung und ist in kaltem Wasser löslicher als in heifsem. Alkohol scheidet es aus seiner wässerigen Lösung ab. G. fand im Mittel aus zwei übereinstimmenden Analysen seine Zusammensetzung :

		berechnet
Phosphorsaurer Kalk	60,27	60,66
Kohlenstoff	17,04	17,06
Wasserstoff . . .	3,50	3,84
Sauerstoff	19,19	19,23
	100,00	100,00.

Die Formel, nach der obigen Zusammensetzung berechnet, ist :

$$2\,CaO,\,PO_5,\,C_6\,H_7\,O_6,$$

wonach die Säure Phosphorglycerinsäure ist, deren Kalksalz analog dem phosphorsauren Aethyloxydkalk ($2\,CaO,\,PO_5,\,C_4\,H_5\,O$) zusammengesetzt ist. Zur Bestätigung zersetzte G. das Kalksalz durch Kochen mit einem Ueberschufs von Kalk, Abdampfen zur Trockene und Ausziehen mit Alkohol, welcher beim Verdampfen einen kaum gelblich gefärbten Körper, von dem süfsen Geschmack und allen Eigenschaften des Glycerins zurückliefs. Aufserdem stimmt die Zusammensetzung mit der des phosphorsauren Glyceryloxydkalks, das in dem Laboratorium von Pelouze künstlich dargestellt wurde, überein.

Das Eigelb röthet sehr schwach Lackmuspapier, kocht man es aber mit Wasser, so nimmt dieses eine ziemlich stark saure Reaction an, die nach dem Einengen und Vermischen mit Alkohol noch stärker wird. G. glaubt beweisen zu können, dafs diese Reaction von der Gegenwart von Milchsäure herrührt. Er vertheilte Eiweifs in seinem mehrfachen Gewichte von kochendem Wasser, verdampfte dann einen Theil desselben, filtrirte und setzte hierauf absoluten Alkohol zu, wodurch ein Niederschlag entstand, der eine thierische Substanz und phosphorsaure Erden enthielt. Er dampfte dann im Wasserbade bis beinah zur Trockene ein, brachte Aether hinzu und fand, dafs sich die Säure in demselben löste. Der Aether wurde mit Wasser vermischt, dann verdampft und die rückbleibende Lösung mit kohlen-

saurem Kalk zusammengebracht. Sie verlor hierdurch ihre saure Reaction und wurde neutral.

G. schliefst hieraus, dafs die Säure weder Phosphorsäure, die durch kohlensauren Kalk nicht vollständig neutralisirt wird, noch Salzsäure seyn kann, da diese mit Kreide eine basisch-reagirende Flüssigkeit giebt. Eben so wenig kann es Essigsäure seyn, da das bei der Destillation übergehende Wasser nicht sauer reagirt. Bringt man ferner die saure Flüssigkeit in Berührung mit Kupferoxyd, so nimmt dieselbe eine schwach blaue Farbe an, welche auf Zusatz von wenig Kalk noch stärker wird. Letzteres giebt Pelouze als eine Reaction der Milchsäure an und G. schliefst demnach auf das Vorhandenseyn derselben. Indessen ist hierdurch ihre Gegenwart durchaus nicht sicher nachgewiesen, sondern nur etwas wahrscheinlich gemacht, und der einzige Weg, dieselbe durch Analyse eines Salzes zu constatiren, wurde nicht angewandt.

Die in dem Eigelb enthaltenen anorganischen Substanzen bestimmte G. durch wiederholtes Ausziehen mit Wasser, Eindampfen und Vermischen mit Aether, der das Fett und die Farbstoffe auszog. Zuletzt wurde das Eigelb noch mit verdünnter Essigsäure ausgezogen und so im Ganzen nach dem Glühen 0,679 pC. Salze erhalten, und zwar:

Chlornatrium und Chlorkalium .	0,268
Schwefelsaures Kali	0,009
Phosphorsaurer Kalk und Magnesia	0,402
	0,679.

Aufserdem enthält das Vitellin noch phosphorsaure Salze, die auf 100 Thle. Eigelb 0,620 betragen, so dafs das Eigelb im Ganzen etwa 1 pC. phosphorsaure Salze enthält. G. glaubt, dafs auch Salmiak im Eigelb enthalten ist; denn theilt man einen wässerigen Auszug desselben in zwei gleiche Theile und glüht den einen, so enthält derselbe weit weniger Chlor, als der nicht

geglühte, und zwar wäre nach diesem Versuch 0,034 pC. Salmiak darin enthalten.

Prout fand in den bebrüteten Eiern weit weniger phosphorsaure Salze, als in den frischen; in ersteren nur 0,099 pC., in letzteren 0,382 pC.; da aber G. in dem Eigelb allein viel mehr phosphorsaure Salze gefunden hat, als Prout in dem ganzen Ei, so muſs Prout's Methode der Bestimmung fehlerhaft gewesen seyn.

Die Farbstoffe des Eigelbs stellte G. auf folgende Weise dar. Er behandelte Eigelb mit kochendem Alkohol, trennte durch Abkühlen Oleïn und Cholsterin, während ein Farbstoff gelöst blieb, den er durch Abdampfen des Alkohols gewann. Er löste sich in Alkohol mit ziemlich entschiedener rother Farbe. Durch Wiederlösen des Cholsterins in Alkohol und Auskrystallisiren desselben, blieb in demselben ein mehr gelb gefärbter Stoff zurück; doch konnte G. keinen von beiden im reinen Zustande darstellen.

Im Mittel der Versuche fand daher G. das Eigelb zusammengesetzt aus:

Wasser	51,286
Vitellin	15,760
Margarin und Oleïn	21,304
Cholsterin	0,438
Oel und Margarinsäure	7,226
Phosphorsaures Glyceryloxyd	1,200
Salmiak	0,034
Chlorkalium, Chlornatrium und schwefelsaures Kali	0,277
Phosphorsaurer Kalk und Magnesia	1,022
Fleischextract	0,400
Ammoniak, stickstoffhaltige Substanz, Farbstoff etc.	0,853
	100,000.

Untersuchung des Kaffe's;

Payssé, Chenevix, Cadet de Vaux und Cadet de Gassicourt, haben die Zusammensetzung des Kaffe's untersucht, ohne indefs seine einzelnen Bestandtheile zu isoliren. Runge entdeckte das Kaffeïn, eine stickstoffhaltige, krystallisirbare Substanz, welche in der Wärme in weifsen glänzenden Nadeln sublimirt; das Kaffeïn ist identisch mit dem Theïn, welches später in den Theeblättern aufgefunden wurde, sowie mit dem in dem Paraguaythee vorkommenden Guaranin. Nach den Analysen von Pfaff und Liebig enthält es 28,8 pC. Stickstoff. Robiquet fand in dem Kaffe noch zwei fette Körper, deren einer nach ihm den Harzen ähnlich ist und einen scharfen Geschmack hat und einen süfsen Körper von balsamartigen Geruch.

Rochleder**) hat im Jahr 1844 bei einer Untersuchung des Kaffe's darin Palmitinsäure und Oelsäure, Legumin und Kaffeïn gefunden; die Pflanzenfaser besteht nach ihm aus einem der Stoffe, welche Payen „holzige Incrustirungen« genannt hat. Aufserdem hat er die Gegenwart von organischen Säuren bemerkt, die mit Bleisalzen Niederschläge geben und deren Lösung in kohlensaurem Kali an der Luft eine prächtig grüne Farbe annimmt. In einer späteren Abhandlung***) hat er diese Säure analysirt und ihre Formel festgesetzt, worauf wir später zurückkommen werden. In neuerer Zeit hat Payen eine Untersuchung des Kaffe's bekannt gemacht, der wir folgendes entnehmen.

Unter dem Mikroscop zeigen die Kaffebohnen folgendes: Die feste hornartige Masse, welche das Perispermum der ihres

*) Compt. rendus Bd. XXII S. 724 und Bd. XXIII S. 8 und 244.

**) Diese Annal. Bd. L S. 224.

***) Diese Annal. Bd. LIX S. 300.

Pericarpiums beraubten Körner bildet, besteht aus nebeneinander liegenden Zellen mit dicken Wänden, unterbrochen von zusammenhängenden Höhlungen; diefs erklärt die Möglichkeit, den grob gepulverten Kaffe vollständig ausziehen zu können, und die Verluste, welche eine zufällige Befeuchtung der Körner herbeiführt.

Die dicken Wände nehmen, bei Gegenwart von Jod zerstört, jene indigblaue Farbe an, welche die Cellulose anzeigt, und lösen sich darauf zu der gummiartigen Masse von Dextrin auf.

Beim Trocknen, Ausziehen mit kaltem, dann mit siedendem Wasser, wurde aus 100 Theilen normalem Martiniquekaffe erhalten:

Lösliche Bestandtheile	40,0
Hygroscopisches Wasser	11,5
Unlösliche Bestandtheile	48,5.

Die ungelöste Substanz enthielt 0,045 Thle. eines fetten farblosen Oels, Spuren von Albumin, Legumin und mineralischen Bestandtheilen, woraus sich ergiebt, dafs der gröfste Theil der in dem Gewebe enthaltenen Substanzen sich aufgelöst hatte.

Um zu wissen, ob beim gerösteten Kaffe dasselbe Statt findet, bestimmte P. zuerst die Aenderung im Volum und Gewicht des Kaffes, die beim Rösten Statt fand. Der bis zur schwach rothbraunen Farbe geröstete Kaffe behält das meiste Arom und Gewicht, aber er giebt weniger Farbe ab; 100 Theile verlieren dabei 15 Theile an Gewicht, nehmen dagegen ein Volum von 130 Theilen an. Treibt man die Röstung weiter, so wird der Kaffe kastanienbraun und hat dann 20 pC. am Gewicht verloren; dagegen beträgt sein Volum nun 153 Theile. Erhitzt man noch weiter, so dafs die Farbe dunkelbraun und die Oberfläche firnifsglänzend wird, so beträgt der Verlust 25 pC. Von 100 Theilen des dunkelbraunen Kaffes lösen sich 37,25

„	„	„	„	kastanienbraunen	„	„	„	37,10
„	„	„	„	rothbraunen	„	„	„	37,00.

Analyse des Kaffee. — Der Kaffe wird in grobes oder feines Pulver verwandelt und mit Aether in einem passenden Extractionsapparat ausgezogen. Die ätherische Lösung giebt nach dem Abdampfen eine fettige Masse, welche man mehrmals mit kochendem Wasser auszieht. Die wässerigen Lösungen geben abgedampft einen gelben oder braunen Rückstand, der in wasserfreiem Alkohol gelöst, nach dem Verdunsten einen krystallinischen Absatz giebt. Man wascht ihn mit kaltem Alkohol aus und krystallisirt ihn mehrmals aus Alkohol um, wodurch man in weifsen, glänzenden Prismen krystallisirtes Kaffeïn erhält.

P. giebt an, in vier Analysen Zahlen erhalten zu haben, welche merklich von den früher erhaltenen abweichen, und nach diesen, sowie nach dem von ihm ermittelten Atomgewicht, wäre die Zusammensetzung desselben :

		in 100 Theilen :
C_{16}	1200	50,855
H_{10}	125	5,085
N_4	708	30,000
O_2	300	14,060
	2333	100,000.

Haben die Analysen P.'s wirklich diese procentische Zusammensetzung des Kaffeïns gegeben (worüber man nicht urtheilen kann, da er keine Zahlendata veröffentlicht hat), so ist seine Formel nicht richtig, denn dieselbe giebt auf 100 Theile berechnet, nicht *die oben von Payen angegebenen Zahlen*, sondern :

Kohlenstoff	51,43
Wasserstoff	5,36
Stickstoff	30,35
Sauerstoff	12,86
	100,00.

Auch giebt P. nicht an, auf welche Art er das Atomgewicht bestimmt hat.

Der mit Aether behandelte Kaffe wird mit 60procentigem Alkohol erschöpft, die Flüssigkeiten zur schwachen Syrupsconsistenz abgedampft und hierauf mit dem dreifachen Volum 83procentigem Alkohol versetzt, wodurch man zwei Schichten erhält, deren eine klebrig ist und sich absetzt, während die andere flüssige oben aufsteht. Letztere, welche den gröfsten Theil einer krystallisirbaren Verbindung enthält, giefst man ab. Man kann sich davon leicht versichern, indem man ein wenig davon in einer Probirröhre mit einem Tropfen Ammoniak zusammenbringt, wodurch eine gelbe, dann nach und nach immer intensivere grüne Farbe entsteht. Man benutzt dieses Verfahren als Führer bei den späteren Operationen, um aus den Mutterlaugen durch Alkohol die fremden Substanzen auszuziehen.

Alle diese alkoholischen Lösungen werden im Wasserbade abgedampft; der rückbleibende Syrup mit ¼ seines Volums von 90procentigem Alkohol vermischt und an einen kühlen Ort gestellt, worauf in Zeit von 24 — 28 Stunden körnige Krystalle sich ausscheiden, welche man auf dem Filter mit 60-, dann 70 — 85procentigem Alkohol auswascht. Man löst sie dann nochmals in kochendem 60procentigem Alkohol und erhält aus der gesättigten Lösung beim Erkalten reichliche, beinah reine Krystalle. Sie stellen zu Kugeln zusammengewachsene Prismen dar. Man vollendet die Reinigung, wenn man sie noch zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, dann abtropfen läfst und im Vacuum bei 110° C. trocknet.

Diese Krystalle bestehen aus einem Doppelsalz, dessen Basen Kali und Kaffeïn, verbunden mit einer organischen Säure, welche P. *Chlorogensäure* nennt, indem sie die Ursache der vorhin erwähnten grünen Farbe ist, die so intensiv ist, dafs 1 Theil der Säure 5000 Theilen Alkohol eine stark grüne Farbe mittheilt.

Setzt man die Krystalle einer Wärme von 100 — 150° C. aus, so erleiden sie keine Veränderung; gegen 185° C. schmelzen sie, färben sich schön gelb, fangen an zu kochen und schwellen zu dem fünffachen Volum auf; es bleibt eine schwammige, gelbe, feste, zerreibliche Masse. Erhitzt man sie bis 230°, so zersetzen sie sich zum Theil, unter Bräunung. Die hierbei sich entwickelnde Dämpfen geben beim Verdichten Kaffeïnkrystalle. Erhitzt man weiter, so nimmt die braune Färbung zu, es tritt von Neuem Schmelzung ein; reichliche alkalische Dämpfe entwickeln sich, die Masse schwillt noch mehr auf und es bleibt eine leichte Kohle zurück.

Dieses Salz ist kaum in wasserfreiem Alkohol, selbst beim Kochen löslich. Die kochende Lösung in Alkohol von 95 pC. setzt es beim Erkalten in Krystallen ab, die strahlenförmig um gemeinschaftliche Mittelpunkte gruppirt sind. Mit dem zunehmenden Wassergehalt des Alkohols wächst die Löslichkeit. Die im Sieden gesättigte wässerige Lösung gesteht beim Erkalten zu einer Masse. An der Luft färbt sich die wässerige Lösung mehr oder weniger schnell gelb und hierauf grünlich-braun, weshalb man immer am besten Alkohol zur Extraction anwendet und den Zutritt der Luft hindert. Mit Schwefelsäurehydrat erwärmt, nimmt das Salz eine intensiv violette Farbe an und es bildet sich eine bronzefarbige Haut. Salzsäure wirkt ähnlich, aber schwächer, Salpetersäure färbt die Substanz orangegelb. Mit Kalihydrat gelinde erwärmt, färben sich die Krystalle zinnoberroth oder orange; stärker erhitzt, schmilzt die Masse und nimmt unter Entwickelung von Ammoniak eine gelbe bis braune Farbe an.

In den wässerigen oder alkoholischen Lösungen der Krystalle bringt Bleizucker einen schwach gelblich-grünen, flockigen Niederschlag hervor, Bleiessig einen ähnlichen, aber gelb gefärbten Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd giebt für sich

keine Aenderung, eine sehr geringe Menge von Ammoniak verursacht damit eine gelbe, in's Braune gehende Färbung; die Flüssigkeit trübt sich und es scheidet sich eine Haut von reducirtem Silber ab, welche sich nach und nach über die Wände des Gefäfses ausdehnt.

Die Analyse des Doppelsalzes wurde nach verschiedenen Methoden ausgeführt. Durch Einäschern wurde das Kali als kohlensaures Salz bestimmt; seine Menge betrug 11 pC., oder es wurde als schwefelsaures Salz gewogen. Wird das Doppelsalz gelöst, mit seinem Aequivalent Schwefelsäure vermischt und in Berührung mit gepulvertem Marmor abgedampft, so erhält man schwefelsaures Kali, vermengt mit saurem, chlorogensaurem Kaffeïn, welches letzte sich mit Alkohol ausziehen läfst; aus dieser Lösung schlägt man die Säure mit Bleiessig nieder, dampft ab, zieht den Rückstand mit kaltem Alkohol aus und behandelt ihn endlich mit warmem Alkohol, der beim Erkalten Krystalle von Kaffeïn giebt.

Man kann auch das chlorogensaure Bleioxyd erhalten, indem man eine alkoholische Lösung des natürlichen Salzes durch Bleiessig fällt und den Niederschlag auswascht.

Das auf eine dieser Arten erhaltene chlorogensaure Bleioxyd wird mit siedendem Wasser ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim schnellen Abdampfen der Flüssigkeit erhält man dann eine verworren krystallisirte Masse. Diese durch kleine Mengen von wasserfreiem Alkohol gereinigte und hierauf getrocknete Säure ist weifs, löslich in absolutem Alkohol, leichter in wasserhaltigem, leichtlöslich in Wasser und schwierig krystallisirbar. Die kochend gesättigte wässerige Lösung krystallisirt nur sehr langsam in mikroscopischen Krystallen, die um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt gruppirt, nach zwanzig bis dreifsig Tagen zahlreiche Anhäufungen von Kugeln von 1 bis 2 Millimetern darstellen.

Die wässerige Lösung der Säure röthet deutlich Lackmus-

papier; in einer Röhre erhitzt, schmilzt sie, färbt sich gelb und läfst Kohle zurück.

Bei der Analyse der Säure und ihrer Verbindungen wurden folgende Resultate erhalten:

Chlorogensäure:

	Atome	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	14	1050	56,8	56,0
Wasserstoff	8	100	5,4	5,6
Sauerstoff	7	700	37,8	38,4
		1850	100,0	100,0.

Chlorogensaures Kali-Kaffeïn:

Kohlenstoff	50,7
Wasserstoff	5,4
Stickstoff	9,1
Kali	7,5
Sauerstoff	27,3
	100,0.

Unmittelbare Zusammensetzung:

das Doppelsalz		das Bleioxydsalz		berechnet
Chlorogensäure	63,5	Chlorogensäure	40	39,95
Kali	7,5	Bleioxyd	60	60,05
Kaffeïn	29,0		100	100,00.
	100,0.			

Ohne Zweifel gehören zur definitiven Feststellung der Formel der Chlorogensäure zahlreichere Analysen.

Die Chlorogensäure ist offenbar dieselbe Säure, welche auch Rochleder*) analysirte, die er aber nicht im krystallisirten Zustande dargestellt hat. Das ganze Verhalten der Säure, sowie ihre Analyse und die des Bleisalzes stimmen überein. Roch-

*) Diese Annal. Bd. LIX S. 309.

leder wurde indessen durch die Analyse der Salze zur Aufstellung der Formel : C_{16} H_9 O_8 geführt, welche in 100 Theilen verlangt :

	berechnet	gefunden.
Kohlenstoff	56,8	56,5
Wasserstoff	5,3	5,5
Sauerstoff.	37,9	38,0
	100,0	100,0.

Der Kaffe enthält flüchtige aromatische Oele, welche von dem auf dem angegebenen Wege abgeschiedenen Fett hartnäckig zurückgehalten werden. Durch das Rösten werden dieselben verändert, und P. hat durch fractionirte Destillation in dem gerösteten Kaffe zwei verschiedene Oele unterschieden. Es wurde ein heifs bereiteter Kaffeaufguís (100 Grm. Kaffe auf 1 Litre Wasser) in den Destillirapparat gebracht und zwei Stunden lang im Kochen erhalten, worauf sich kein aromatischer Geruch mehr zeigte. Der erste Recipient, welcher sich von 25 bis 90° erwärmt hatte, enthielt etwa $^1/_{10}$ der angewandten Flüssigkeit.

Auf dem gelblich gefärbten Wasser schwammen einige Tropfen eines dicken, weifsen Oels; beide hatten nicht den Kaffegeruch. Der zweite Recipient, der bei 25 — 30° erhalten wurde, hatte etwa 1 pC. der Flüssigkeit aufgenommen. Auf der Flüssigkeit schwamm eine kleine Menge eines dicken Oels; sie selbst roch sehr stark nach Kaffe, aber das Oel, nach dem Abwaschen mit Wasser, nicht merklich. Der dritte Recipient, einige Grade unter 0 abgekühlt, hatte nur einige Tropfen Wasser aufgenommen, von dem gemischten Geruch nach Kaffe und brenzlichen Kohlenwasserstoffen. Die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen wurde noch dadurch angezeigt, dafs man die Gase durch eine Kugelröhre mit Schwefelsäure streichen liefs, welche sich bräunte und bei Zusatz von Wasser einen kohligen Absatz fallen liefs.

Das Destillat, das den angenehmen Kaffegeruch zeigte, wurde mit $^1/_5$ Aether geschüttelt, der hierauf abgenommen wurde und beim Verdampfen ein gelbes Oel hinterläfst von dem Geruch, der jedem Kaffe zukommt. 10 Grm. Wasser, das von Mocca abdestillirt war, gaben so 1 Centigramm dieses Oels.

In dem Wasser, das mit Aether geschüttelt wurde, bleibt die ätherische Lösung eines zweiten Oels, welches einen sehr lieblichen Geruch besitzt; die Menge davon beträgt bei geringeren Kaffesorten weniger als bei Mocca.

Eine bessere Methode, das Oel abzuscheiden, besteht darin, dafs man in die zwei ersten Recipienten Stücke von Chlorcalcium bringt; in dem Mafse, als sich das Wasser condensirt, erhöht sich die Temperatur desselben.

Ein dritter Recipient, mit einer Chlorcalciumröhre versehen, wird bei 25 — 30° C. erhalten; er hält in der Chlorcalciumlösung beinah alles Oel zurück, das man mit Aether auszieht. Das so erhaltene Oel beträgt nur $^2/_{1000}$ vom Gewicht des Kaffes.

Der Kaffe im normalen Zustande hat demnach annähernd folgende Zusammensetzung:

Cellulose	34
Hygroscopisches Wasser	12
Fette Substanzen	10—13
Glucose, Dextrin, vegetabilische Säure	15,5
Legumin, Caseïn	1
Chlorogensaures Kali-Kaffeïn	3,5—5
Stickstoffhaltiger Bestandtheil	3
Freies Kaffeïn	0,8
Dickes, unlösliches, ätherisches Oel	0,001
Aromatische Oele	0,002
Mineralsubstanzen: Kali, Kalk, Magnesia, Phosphor-, Schwefel- und Kieselsäure, Spuren von Chlor	6,697
	100,000.

Ueber die Aloë.

Robiquet*) hat eine Untersuchung der Succotrinaloë bekannt gemacht, der wir folgendes entlehnen. Der hohe Preis der Succotrinaloë verursacht häufige Verfälschungen mit Kapaloë, weßhalb R. die Eigenschaften der von ihm untersuchten beschreibt.

Die Aloë bestand aus Stücken von etwa 100 Grm. an Gewicht, mit glänzenden, hyacinthrothen Flächen. Gegen das Licht gehalten, waren sie vollkommen durchsichtig. Die Bruchflächen zeigten von aufsen nach innen die eigenthümlichen Farbenabstufungen des Bernsteins. Sie erweichte bei 75° und schmolz bei 78° C.; sie war leichtlöslich in Alkohol, unvollständig in Aether. Kaltes Wasser löste $^1/_{30}$ seines Gewichts, wurde aber selbst durch Filtriren nicht klar und zeigte unter dem Mikroscop hellgelbe Körperchen, die in einer durchsichtigen Flüssigkeit schwammen.

Setzt man eine kalt bereitete, wässerige Lösung der Luft aus, so klärt sie sich schon am zweiten Tag; nach und nach färbt sie sich dunkler, und nach mehreren Monaten hat sie eine prächtig purpurrothe Färbung angenommen. Durch Abdampfen und Trocknen im Wasserbade, erhält man aus ihr dunkelrothe, beinah schwarze Schuppen. Diese Färbung rührt von einer Veränderung durch die Absorption von Sauerstoff her; die Aloë wird hierbei zugleich weniger leicht löslich in Wasser und erlangt die Fähigkeit, seidenem Zeug eine prächtige Aventurinfärbung mitzutheilen.

Durch Eisensalze wird eine schwarze Färbung bewirkt, welche von der Gegenwart der Gallussäure herrührt. Aus Goldchlorür wird durch eine verdünnte Lösung der Aloë ein Nie-

*) Journ. de Pharm. Sept. et Oct. 1846.

derschlag gefällt, der aus reinem Golde besteht und völlig das Ansehen von Cassius Purpur besitzt.

Wirkung der Salzsäure auf Aloë. — Bei gewöhnlicher Temperatur scheint die Aloë durch Salzsäure von mittlerer Stärke nicht verändert zu werden; bei erhöhter Temperatur bräunt sich die Flüssigkeit, es entwickeln sich stinkende Gase, die einen Geruch nach verbranntem Kautschuk besitzen und von Kalilauge zum Theil absorbirt werden, während Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff entweichen. Nach Beendigung der Gasentwickelung wurde die siedende Flüssigkeit mit dem doppelten Volum kalten Wassers vermischt, wodurch eine Trübung erfolgte und sich ein braunes, leichtes Pulver langsam absetzte. Mit Wasser ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet, zeigte es alle Eigenschaften der Ulminsäure. Dampft man die salzsäurehaltige Lösung im Wasserbade auf die Hälfte ab und vermischt sie dann mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser, so scheidet sich ein flockiger, orangefarbiger Niederschlag ab, der nach R. gereinigte Aloë ist. Diese letztere erzeugte beim Sieden mit Salzsäure keine Ulminsäure mehr.

Bei der trocknen Destillation der Aloë, die in einer kleinen Retorte im Oelbade vorgenommen wurde, erzeugte sich, indem die Temperatur nach und nach auf 75 — 110, 160 und 260° C. stieg:

	Grm.
mit ätherischem Oel beladenes Wasser	14
saures Wasser	8
theerartiges Oel	10
Kohle	28.

Das milchige und stark riechende Wasser, das man bei einer Temperatur von 75 — 110° erhält, enthält ein farbloses ätherisches Oel, das auf dem Wasser schwimmt, aber nur in sehr geringer Menge erhalten wird. Das saure Destillat enthält Essigsäure. Die schwarzen, schweren Oelerscheinen mit denen,

die die Destillation des Holzes liefert, identisch zu seyn. Keins der Producte der Destillation enthält Ammoniak.

Die Succotrinaloë enthält in 100 Theilen:

Reine Aloë	85
Ulminsaures Kali	2
Schwefelsauren Kalk	2
Gallussäure	0,25
Albumin und Spuren von kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk und Kali	8.

Zur Darstellung der reinen Aloë oder des Aloëtins wird die gepulverte Aloë mit kaltem Wasser ausgezogen; die Lösung wird im Wasserbade zur Hälfte eingedampft und mit einem Ueberschufs von Bleizucker versetzt. Es entsteht ein leichter, flockiger Niederschlag, der hauptsächlich gallussaures, ulminsaures und Albuminbleioxyd enthält. Zu dem Filtrat setzt man Ammoniak, wodurch mit dem Bleioxyd alle in der Flüssigkeit enthaltene Aloë niedergeschlagen wird und einen ziemlich rein orangegelben Lack bildet, der im Sonnenlicht schnell grüngelb wird. Er wird rasch abfiltrirt, mit siedendem Wasser gewaschen und vor der Luft geschützt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das abgesetzte Schwefelblei ist dann mit einer ganz farblosen Flüssigkeit bedeckt, welche, im luftleeren Raum verdampft, zu einem schuppigen Firnifs eintrocknet. R. bezeichnet diese Substanz mit dem Namen Aloëtin, um sie von der rohen Aloë des Handels zu unterscheiden.

Das Aloëtin bildet fast farblose Schuppen, leichtlöslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether, und unlöslich in fetten und ätherischen Oelen. Es hinterläfst beim Glühen eine voluminöse Kohle und verbrennt ohne Rückstand, wird durch Eisenoxyd und Oxydulsalze nicht gefärbt und giebt mit essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag. Hat man es aber bei Luftzutritt getrocknet, so sind die Schuppen von intensiv rother Farbe;

doch sind seine chemischen Eigenschaften nicht geändert und selbst die Analyse zeigt kaum einen Unterschied.

Die Elementaranalyse führte zu folgender Formel, die indessen nur annähernd die Zusammensetzung ausdrücken soll:

C_6 27,7
H_{14} 10,8
O_{10} 61,5.

R. glaubt, dafs die Aloë in der Färberei angewendet werden könne, indem der kalt bereitete Auszug nach 1—2 Monaten, schneller bei Zusatz einiger Tropfen von Kali, eine Purpurfarbe annimmt, die auf Wolle, namentlich aber Seide übergeht, nachdem man die Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure versetzt hat. Diese Färbung widersteht siedendem Seifenwasser und selbst Laugen.

Durch Oxydation mit Chromsäure und Salpetersäure, erhielt Robiquet dieselben Producte, die von Schunk*) früher entdeckt und analysirt wurden. Schunk hatte gefunden, dafs die Chrysamminsäure beim Auflösen in Ammoniak eine Veränderung erleidet, indem sie dann mit Metalloxyden eigenthümliche Verbindungen eingeht, aus denen nur nach langem Kochen mit Salpetersäure wieder Chrysamminsäure abgeschieden wird, und die durch Kochen mit Kali unter Entwickelung von Ammoniak wieder in chrysamminsaures Kali verwandelt werden.

Diefs characterisirt vollkommen die Aminsäuren, welche zur Zeit, wo Schunck seine Versuche anstellte (1840), noch nicht bekannt waren. Schunk bemerkte darüber folgendes**):

»Die eigenthümliche Veränderung, welche die Chrysamminsäure durch diese Einwirkung (des Ammoniaks) erleidet, habe

*) Diese Annal. Bd. XXXIX S. 1.

**) Ebendaselbst S. 23.

ich nicht näher untersucht. Sie scheint darin zu bestehen, dafs die Elemente des Ammoniaks von der Chrysamminsäure aufgenommen werden und dadurch ein anderer Körper entsteht, der fähig ist, mit Basen Verbindungen einzugehen, aber wieder in Chrysamminsäure zurückgeführt werden kann."

Robiquet giebt an, hierüber vorläufig folgende Resultate veröffentlichen zu können:

1) Die Chrysamminsäure, wenn sie mit Ammoniak in Berührung kommt, bildet ohne Zweifel zuerst doppelt chrysamminsaures Ammoniak:

$$2\ (C_{15}\ N_2\ H_2\ O_{12})\ N\ H_3.$$

2) Doppelt-chrysamminsaures Ammoniak verwandelt sich in der Kälte in chrysammamsaures Ammoniak:

$$C_{30}\ H_6\ N_5\ O_{25},\ N\ H_3.$$

3) Chrysammamsaures Ammoniak verliert bei 100° C. sein Ammoniak und Chrysammamsäure bleibt zurück:

$$C_{30}\ H_6\ N_5\ O_{25}.$$

4) Chrysammamsäure verliert bei der Einwirkung von sehr verdünnter und siedender Salpetersäure und Schwefelsäure 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser und giebt Chrysammelid:

$$C_{30}\ H_2\ N_4\ O_{24}.$$

5) Chrysamminsäure giebt gleichfalls unter der Einwirkung der siedenden und concentrirten Säure Chrysammelid, wobei sie 2 Aeq. Wasser verliert.

6) Chrysammelid giebt durch längere oder kürzere Einwirkung des siedenden Wassers Chrysammamsäure.

7) Die Chrysammamsäure giebt, wie die anderen Amidsäuren, bei Behandlung mit Alkalien oder starken Säuren, Chrysamminsäure und Ammoniak.

Boutin erhielt bei der Destillation der Salpetersäure mit Aloë ein farbloses, sehr giftiges Liquidum, dem er den Namen Cyanil gab. R. glaubt, dafs dieser Körper, den Schunk nie bemerken konnte, ein Gemenge von Blausäure mit Ameisensäure

sey. Auch bemerkte R., wie Schunk früher, in dem Destillat den Geruch nach Bittermandelöl und Spiräaöl.

Kalk hat eine sehr merkwürdige Einwirkung auf Aloë. Man mischt 100 Grm. Aloë und 50 Grm. Kalk, pulvert und siebt sie und bringt sie in eine Retorte von Steingut oder beschlagenem Glas und erhitzt mäfsig, bis man weifse Dämpfe, begleitet von brennbaren Gasen, sich entwickeln sieht; bei diesem Zeitpunkt zieht man das Feuer zurück und überläfst die Operation sich selbst. Die Einwirkung ist dann sehr heftig, der Apparat füllt sich plötzlich mit weifsen, undurchsichtigen Nebeln, im Innern der Retorte entsteht eine lebhafte Bewegung und man sieht an den Wänden der Vorlage gelbe, ölartige Tropfen herabrinnen. Man mufs hierbei die Vorlage gut abkühlen und die Operation nicht durch stärkeres Erwärmen beschleunigen, indem sonst die Reaction so heftig wird, dafs der Apparat unfehlbar in Stücke zerschmettert wird. Nachdem die Nebel und die Gase verschwunden, geht das Oel allein über und man kann jetzt die Temperatur ohne Nachtheil erhöhen, so dafs zuletzt die Retorte roth glüht; über diesen Punkt hinaus erhält man nur ein milchiges Wasser mit geringen Mengen von Oel beladen. Man wechselt nun die Vorlage und giebt ein heftiges Feuer, wobei dieselben Producte wie bei der trocknen Destillation der Aloë für sich übergehen.

Das ölige Product in dem ersten Theil der Destillation, das R. *Aloïsol* nennt, erhält man nur in geringer Menge, so dafs es nothwendig ist, die Operation fünf- bis sechsmal zu wiederholen und die vereinigten Producte in wohl verschlossenen Gefäfsen aufzubewahren. Nach zwölf Stunden haben sich darin zwei Schichten abgeschieden, deren obere Aloïsol ist, während die untere aus einem sauren und etwas trüben Wasser besteht. Zuweilen findet man auf dem Boden des Gefäfses Tropfen eines schweren, nicht flüchtigen Oels. Man nimmt die obere Schichte ab, schüttelt sie so lange mit Barytwasser, bis alle saure

Reaction verschwunden ist, und bringt sie dann mit Stücken von Chlorcalcium in Glasröhren zusammen, die man vor der Lampe zuschmilzt. Um hieraus das reine Aloïsol zu erhalten, genügt es, sie im Oelbade zu destilliren und das bei 130° C. übergehende Product aufzufangen. Da das Aloïsol mit grofser Leichtigkeit Sauerstoff aus der Atmosphäre anzieht, so wurde das erste Drittel des Destillats zur Analyse verwendet und dasselbe stets in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt.

100 Theile Aloë gaben nur einen Theil reines Aloïsol.

Das so bereitete reine Aloïsol ist eine farblose, oder sehr schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, von lebhaftem, durchdringendem Geruch, der zugleich an Fuselöl und Bittermandelöl erinnert; es ist vollkommen unlöslich in Wasser, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. Es kocht bei 130° C. und seine Dichte ist 0,877 bei 15° C.; in einer Kälte von — 20° C. bleibt es flüssig.

In chemischer Hinsicht verhält sich das Aloïsol wie ein Aldehyd; es zieht so rasch Sauerstoff aus der Luft an, dafs es genügt, es in ein anderes Gefäfs zu giefsen, um ihm eine saure Reaction zu ertheilen. Bei sehr niederer Temperatur wird trockenes Ammoniakgas von Aloïsol rasch absorbirt, wodurch eine ölige Flüssigkeit entsteht, die in Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich ist. Diese Verbindung, ohne Zweifel Aloïsolammoniak, ist so wenig beständig, dafs schon bei — 1 oder — 2° C. sie sich wieder in Aloïsol und Ammoniakgas trennt. Wenn man zu dem in einer Kältemischung befindlichen Aloïsol einige Tropfen Schwefelsäure setzt, so bemerkt man keine Einwirkung; sobald man es aber in die Wärme bringt, findet eine heftige Reaction Statt und Aloïsol scheidet sich aus.

Erwärmt man in einer Proberöhre gelinde ein Gemenge einer alkoholischen Lösung von Aloïsol, Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd, so bedecken sich die Wände mit metal-

lischem Silber, das den folgenden Tag wie ein Spiegel glänzt. Wenn man die Menge des Silbersalzes ändert, so erhält man metallische Niederschläge in verschiedenen Abstufungen von blau und violett.

Setzt man Aloïsol der Einwirkung der Luft aus, so absorbirt es rasch Sauerstoff, wird braun und verwandelt sich in eine Säure, die schwerer wie Wasser ist und die R. *Aloïsinsäure* nennt. Behandelt man dagegen Aloïsol mit Salpetersäure, Kupferoxyd, Chromsäure oder Chlorwasser, so erleidet es eine tiefer gehende Aenderung.

R. brachte in eine kleine Pipette 2 — 3 Grm. Aloïsol, bog die ausgezogenen Enden parallel um und brach die Spitzen ab; sie wurde hierauf in eine kleine Retorte gebracht, welche eine Lösung von 10 Grm. krystallisirter Chromsäure in 30 Grm. Wasser enthielt. Der Hals der Retorte war ausgezogen und rechtwinklig gebogen; eine am einen Ende verkorkte Röhre diente als Recipient und tauchte in kaltes Wasser. Die Chromsäure wurde nun erwärmt, die Flüssigkeit in der Pipette dehnte sich aus, trat nach und nach aus der Glasröhre und mischte sich allmälig mit der Chromsäure. Die Reaction dauerte eine halbe Stunde, und es entwickelten sich Wasserdämpfe und Kohlensäure, und gleichzeitig verbreitete sich ein sehr deutlicher Geruch nach bitteren Mandeln. Das in der Vorlage verdichtete Wasser war milchig, roch stark und reagirte nicht sauer. R. wiederholte die Operation mit 10 Grm. Aloïsol und erhielt dabei eine wie Milch aussehende Flüssigkeit, die mit Aether geschüttelt, klar wurde. Die ätherische Lösung hinterliefs beim Verdampfen an der Luft eine geringe, ölige Schichte, die nach zwei bis drei Tagen an der Luft sich in leicht zu erkennende Krystalle von Benzoësäure verwandelte. Wendet man statt Chromsäure Kupferoxyd an, so erhält man dieselben Resultate, nur mufs man bis 200° C. erhitzen.

Es ergiebt sich hieraus, dafs unter dem Einflufs von Chromsäure oder Kupferoxyd das Aloïsol in Bittermandelöl, Kohlensäure und Wasser übergeht, wie folgende Formel erläutert :

$$C_{16}\ H_{12}\ O_6 + O_6 = C_{14}\ H_6\ O_2 + C_2\ O_4 + H_6\ O_6.$$

Schwache Salpetersäure verwandelt das Aloïsol ebenfalls in Bittermandelöl, da aber das Destillat sauer ist, so konnte R. sich von seiner Gegenwart nicht bestimmt überzeugen, und war eher geneigt zu glauben, dafs sich Blausäure gebildet hatte. Bei Anwendung starker Salpetersäure ist die Einwirkung so heftig, dafs eine Art von Explosion Statt findet; es bildet sich ein dickes, theerartiges Oel, das beinah ganz aus Aloïsinsäure besteht, die später wieder verschwindet und sich in Pikrinsäure und ein schön orangerothes Harz umwandelt, das einen starken Geruch nach Bittermandelöl besitzt; dazwischen sieht man Krystalle von Oxalsäure. R. konnte unter diesen letzten Producten keine Benzoësäure auffinden; er glaubt, dafs sie von den salpetrigen Dämpfen fortgeführt wurde.

Chlorwasser verwandelt das Aloïsol in Aloïsinsäure, ohne dafs sich, wie es scheint, dabei ein anderer Körper bildet; es entwickelt sich nur ein schwacher Geruch nach Bittermandelöl.

Bei der Analyse gab das Aloïsol :

	Aeq.		berechnet	gefunden			
				I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	8	600	61,54	„	61,54	60,28	60,42
Wasserstoff	6	75	7,69	7,71	7,68	„	7,26
Sauerstoff	3	300	30,77	„	30,78	„	32,32
			100,00		100,00		100,00.

Aloïsinsäure und deren Salze. — Ihre Bildung ist im Vorhergehenden erwähnt. Man erhält sie in der Form einer rothbraunen Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, worin sie unlöslich; sie besitzt einen deutlichen Geruch nach Bibergeil. Alkohol und Aether lösen sie in jedem Verhältnifs. Im Falle sie frei von Wasser, kocht sie bei 250° C., ist aber nicht ohne

Zersetzung flüchtig. Bringt man die Säure zu sehr concentrirten Lösungen von Kali oder Natron, so sättigt sie dieselben, ohne ihre alkalische Reaction aufzuheben; sie vereinigt sich mit den kohlensauren Alkalien, ohne Kohlensäure auszutreiben. Alle diese Verbindungen erhält man als amorphe Massen. Der aloïsinsaure Baryt ist ein unlösliches, weifses, erdiges Pulver von merklich saurer Reaction; man stellt es durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit Chlorbarium dar. Alle diese Salze trennen sich in ihre Elemente, wenn man sie trocknen will, selbst im luftleeren Raum. Behandelt man sie dann mit Aether, so nimmt man die Säure weg und die Basis bleibt frei zurück. Da sich aufserdem die Säure leicht an der Luft verharzt, so war es R. unmöglich, übereinstimmende Resultate bei der Analyse zu erhalten.

Wirkung des Chlors auf die Aloë. — 1) Auf die wässerige Lösung. R. bediente sich hierbei stets einer kalt bereiteten Lösung, die hierauf auf $^2/_3$ ihres Volums abgedampft wurde. Leitet man durch dieselbe einen schnellen Strom von Chlor, so scheiden sich gelbe Flocken ab. In dem Mafse, als die Erzeugung dieser Substanz abnimmt, sieht man die Lösung alle Nüancen des Saftgrüns (vert de vessie) annehmen, bis endlich die Farbe sich dem Niederschlag selbst mittheilt, und nicht eher verschwindet sie, als nach 24 — 36 Stunden ununterbrochenem Durchleiten, worauf der Niederschlag, der vom blafsgelben bis zum tiefgrünen überging, sich entfärbt hat und in Oxalsäure übergegangen ist. Wenn man den Chlorstrom unterbricht, sobald die Flüssigkeit und der Niederschlag eine deutlich grüne Färbung angenommen haben und die darüber stehende Flüssigkeit abgiefst, so bemerkt man, dafs der Boden und die Wände des Gefäfses mit einer harzigen, blattartigen Masse bedeckt sind, welche sich in Wasser zu einer Art Brei vertheilen läfst. Diese Masse wird auf dem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen und hierauf mit kaltem Alkohol behandelt, der ein braunes Harz

löst und zuletzt so lange mit Alkohol gekocht, bis diese Flüssigkeit eine blaurothe Farbe annimmt. Es bleibt dann auf dem Filter nur ein flockiger, schwachblauer Niederschlag zurück, der zum gröfsten Theil aus schwefelsaurem Kalk und coagulirtem Pflanzenalbumin (?) besteht. Durch Abdampfen der Lösung, die man durch Behandlung mit kochendem Alkohol erhalten hat, erhält man *meistens* einen neuen chlorhaltigen Körper, der in seinen ersten Krystallisationen der Gallussäure ähnlich sieht. R. nennt ihn *Chloraloïl*. Zur Reinigung werden die Krystalle mit kaltem Alkohol abgewaschen, bis sie vollkommen weifs sind, und ein- oder zweimal aus kochendem Alkohol krystallisirt. R. giebt an, diesen Körper nicht immer bei gleicher Behandlung der Aloë erhalten zu haben.

Das Chloraloïl krystallisirt in feinen seidenartigen Nadeln; sie sind blendend weifs, leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. Die concentrirten, kochenden Lösungen in Alkohol werden beim Erkalten gallertartig und bilden eine verfilzte Krystallmasse. Bei 140° C. schmilzt Chloraloïl zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt. In einer Retorte auf 155° C. erhitzt, kocht es und destillirt ohne Rückstand. In dem Hals der Retorte verdichten sich dieselben Krystalle, die man durch blofses Schmelzen erhält. Chloraloïl löst sich in Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure mit gelber Farbe unter Zersetzung auf. Mit Kali oder Natron gekocht, wird es vollständig zersetzt unter Bildung von Chlorüren und kohlensauren Salzen. Chloraloïl absorbirt beträchtliche Mengen von Ammoniak; die Lösung geht von gelb in roth über und Säuren fällen nun gelbliche Flocken, deren Zusammensetzung von der des Chloraloïls verschieden ist. Wird die ammoniakalische Lösung bei gelinder Wärme verdampft, so erhält man nur Krystalle von Salmiak. Barytwasser löst Chloraloïl leicht mit

Purpurfarbe auf; der freiwilligen Verdampfung überlassen, entfärbt sie sich und setzt Krystalle von Chlorbarium ab. Die Zusammensetzung des Chloraloïls ist :

	Aeq.	Theorie
Kohlenstoff	13	50,85
Chlor	1	23,08
Sauerstoff	5	26,07.

Braunes Harz. — Man trennt dasselbe leicht vom Chloraloïl, mit dem es zugleich bei der Einwirkung des Chlors entsteht, durch Behandlung mit kaltem Alkohol und gewinnt es durch Abdampfen in glänzenden Schüppchen von kohlschwarzer Farbe, die keine Spur von Krystallisation zeigen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser; es verhält sich wie eine schwache Säure. Durch Salpetersäure erhält man aus ihm Oxalsäure.

Blauer Körper. — Wie erwähnt, bleiben nach der Behandlung mit Wasser und Alkohol auf dem Filter blaue Flocken, gemengt mit schwefelsaurem Kalk, zurück. Der geringen Menge wegen konnte R. ihre Natur nicht erforschen.

2) Auf die alkoholische Lösung. Leitet man Chlorgas durch eine Lösung von Aloë in 80procentigen Alkohol, so wird dieselbe anfangs stärker braun, nach und nach aber heller und theilt sich zuletzt in zwei Schichten, deren obere aus Alkohol besteht, worin chloralkoholisches Oel, Salzsäure und Essigäther gelöst sind; die untere ist halbflüssig und besteht zum grofsen Theil aus einer Art von orangerothem Harz, das hartnäckig und in grofser Menge chloralkoholisches Oel zurückhält. Löst man dasselbe abermals in Alkohol auf und behandelt es von neuem mit Chlor, so wird es nach Verlauf einiger Tage vollständig zerstört und man erhält nur die Producte der Einwirkung des Chlors auf Alkohol. Unterbricht man aber die Einwirkung des Chlors, sobald die Flüssigkeit blafsgelb geworden ist, so erhält man als Hauptproduct einen krystallisirbaren Körper,

den R. *Chloralis* nennt. Um ihn rein darzustellen, gießt man die alkoholische Flüssigkeit in eine weite Schale und erwärmt im Wasserbade auf 60 — 80°, so lange, bis der größte Theil des Essigäthers, der Salzsäure und des Aldehyds entfernt ist. Man bringt dann das doppelte Volum kaltes Wasser zu, gießt die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab und bringt das unreine Chloralis auf ein Filter. Man löst es dann in kochendem Wasser und kocht so lange, bis die Salzsäure sich verflüchtigt hat; hierbei scheidet sich ein orangegelbes Harz aus, das nur durch Salzsäure in Lösung erhalten war. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein gelbes Pulver aus, das unter dem Mikroscop krystallinisch ist. Durch Trocknen und Waschen mit kaltem Aether, zuletzt durch Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten desselben, erhält man seidenartige Nädeln von schwefelgelber Farbe.

Das Chloralis ist in kaltem Wasser und in siedendem Aether wenig löslich, löst sich aber in allen Verhältnissen in kochendem Wasser und in Alkohol. Es schmilzt bei 70°, bei 180° bläht es sich auf und färbt sich braun, bei 200° zersetzt es sich vollständig. Alkalien lösen es mit gelbbrauner Farbe auf; durch Säuren wird daraus ein Körper in orangenen Flocken gefällt, der keine Aehnlichkeit mit Chloralis zeigt. Kocht man dagegen die alkalische Lösung, so entsteht ein kohlensaures Salz und ein Chlormetall. In Mineralsäuren löst sich das Chloralis leicht und wird daraus durch sogleich hinzugesetztes Ammoniak unverändert gefällt; überläßt man aber die Lösung sich selbst, so wird es vollständig zersetzt. Das Chloralis enthält:

	Aeq.	berechnet
Kohlenstoff	10	55,86
Wasserstoff	4	3,72
Chlor	1	32,97
Sauerstoff	1	7,45.

Zu seiner Bildung haben die Elemente der Aloë und des Alkohols beigetragen. Folgende Formel dient zur Erklärung seiner Bildung :

$C_6 H_{14} O_{10} + C_4 H_6 O_2 + Cl_6 = C_{10} H_4 ClO + H_{11} O_{11} + Cl_5 H_5$.

Das orangerothe Harz, das sich zugleich mit Chloralis bildet, erhält man nach dem Trocknen in rothen Schüppchen, die in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol und den Alkalien leicht löslich sind.

Anilide.

Gerhardt*) bezeichnet mit diesem Namen eine Klasse von Verbindungen, die sich den Amiden ähnlich verhalten. Sie entstehen aus den Salzen des Anilins, ähnlich wie die Amide aus den Ammoniaksalzen, und geben durch die Einwirkung concentrirter Mineralsäuren oder Alkalien wieder Anilin, wie aus den Amiden wieder Ammoniak sich bildet.

Neutrales oxalsaures Anilin ($C_{12} H_7 N, C_2 H O_4$) zersetzt sich im Sandbad erhitzt schon wenige Grade über 100° C.; es entweicht Wasser, Kohlensäure und Anilin, und nur die letzten Theile des Gases, die sich bei 160 — 180° C. entwickeln, enthalten etwas Kohlenoxyd. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung bleibt ein vollkommen klarer flüssiger Rückstand, der je nach der Reinheit der angewandten Substanz mehr oder weniger roth gefärbt ist. Beim Erkalten wird derselbe butterartig, enthält Krystalle und besteht aus einem Gemenge von Oxanilid und Formanilid.

Oxanilid erhält man aus diesem Rückstand, indem man ihn

*) Journ. de Pharm. 3 sér. T. IX p. 405 und T. X p. 5.

mit kaltem Alkohol auszieht, der Formanilid auflöst und Oxanilid in perlmutterglänzenden, weifsen Blättchen zurückläfst. Es schmilzt bei 245°, siedet bei 320° C. und geht dabei gröfstentheils unzersetzt über. In niederer Temperatur sublimirt es in stechenden Dämpfen und bildet irisirende Blättchen. Die Analyse gab :

	berechnet	gefunden		
C_{14}	70,0	69,4	69,5	70,0
H_6	5,0	5,1	5,2	5,1
N	11,7	12,4	„	„
O_2	23,3	23,1		
	100,0	100,0.		

Die Entstehung zeigt folgende Gleichung :

$$C_{12}\,H_7\,N + C_2\,H\,O_4 = C_{14}\,H_6\,N\,O_2 - 2\,HO,$$

analog der Bildung des Oxamids :

$$N\,H_3 + C_2\,H\,O_4 = C_2\,H_2\,N\,O_2 - 2\,HO.$$

Dieser Körper ist in Wasser, selbst kochendem, unlöslich; auch kalter Alkohol löst ihn nicht, kochender aber in geringer Menge. Er ist unlöslich in Aether. Wässeriges Kali greift ihn beim Kochen nicht an, concentrirtes aber langsam, indem Anilin entweicht, der Rückstand enthält Oxalsäure.

Diese Umwandlung findet schneller Statt bei Anwendung von schmelzendem Kalihydrat. Das Anilin entwickelt sich dann als farbloses Oel, das mit Chromsäure und Chlorkalk die characteristischen Reactionen giebt. Natronkalk bewirkt dasselbe, weshalb man den Stickstoff hierin nicht nach der Methode von Varrentrapp und Will bestimmen kann. Mit Salpetersäure entwickelt es in der Wärme rothe Dämpfe, in der Kälte wird es nicht angegriffen. Wässerige Chromsäure ist auch beim Erwärmen ohne Einwirkung.

Verdünnte kochende Schwefelsäure löst das Oxanilid nicht auf, concentrirte dagegen leicht beim gelinden Erwärmen, durch Wasser wird Oxanilid wieder unverändert gefällt. Erwärmt man

die Lösung aber, ohne Wasser zuzusetzen, stärker, so braust sie auf, indem sich gleiche Volumina von Kohlenoxyd und Kohlensäure entwickeln. Hat die Gasentwickelung aufgehört, so ist der Rückstand nur schwach bräunlich und läfst auf Zusatz von Wasser eine weifse krystallinische Substanz fallen, die G. *Sulfanilsäure* nennt.

Wir werden weiter unten auf diesen Körper von der Formel:

$$C_{12}\ H_7\ N\ S_2\ O_6$$

zurückkommen, dessen Bildung folgende Gleichung erklärt:

$$C_{14}\ H_6\ N\ O_2 + 2\ SO_4\ H = CO_2 + CO + HO + C_{12}\ H_7\ N\ S_2\ O_6.$$

Formanilid. — Wir haben oben gesehen, dafs das Oxanilid von einem anderen Körper begleitet ist, der sich in Alkohol löst. Man destillirt den Alkohol zum gröfsten Theil ab und kocht mit Wasser, wodurch der rothe Stoff, der sich in geringer Menge gebildet hatte, abgeschieden wird. Beim weiteren Abdampfen der wässerigen Lösung scheiden sich ölige, farblose Tropfen auf dem Boden des Gefäfses ab, die auch nach dem Erkalten flüssig bleiben; besser ist es, die concentrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung zu überlassen. In diesem Falle setzt sich das Formanilid in platten, zugespitzten, rechtwinkligen Prismen ab, die dem Harnstoff sehr gleichen. Dieser Körper löst sich leicht in Wasser, namentlich in warmem, leichter noch in Alkohol. Die wässerige Lösung ist schwach bitter, ohne Reaction. Im trocknen Zustande schmilzt es bei 46° und bleibt dann selbst in niederer Temperatur längere Zeit flüssig; doch wird es bei der gelindesten Berührung sogleich fest. In Wasser schmilzt es noch leichter und wird schwieriger fest. Die alkoholische Lösung krystallisirt schwierig, die ätherische leicht beim freiwilligen Verdunsten. Seine Zusammensetzung ist:

	berechnet	gefunden	
C_{14}	69,4	69,1	69,2
H_7	5,8	6,0	6,2
N	»	»	»
O_2	»	»	»

Es ist daher dem Benzamid isomer. In der Kälte zersetzen verdünnte Alkalien und Säuren dasselbe nur sehr langsam, schneller beim Kochen. Mit Kali gekocht, wird Anilin frei, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, erhält man Ameisensäure. Es findet demnach hierbei folgende Reaction Statt:

$$C_{14}\,H_7\,NO_2 + 2\,HO = C_{12}\,H_7\,N + C_2\,H_2\,O_4.$$

Erwärmt man es dagegen mit concentrirter Schwefelsäure, so entweicht nur Kohlenoxyd und der Rückstand enthält Sulfanilsäure.

Die folgenden Gleichungen geben von den bei dem Erwärmen des oxalsauren Anilins entstehenden Producten Rechenschaft:

$$\underbrace{C_{14}\,H_8\,NO_4}_{\text{Oxal. Anilin.}} = 2\,HO + \underbrace{C_{14}\,H_6\,NO_2}_{\text{Oxanilid.}}$$

$$\underbrace{2\,(C_{14}\,H_8\,NO_4)}_{\text{Oxals. Anilin.}} = 2\,HO + 2\,CO_2 + \underbrace{C_{12}\,H_7\,N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{C_{14}\,H_7\,NO_2}_{\text{Formanilid.}}$$

$$\underbrace{C_{14}\,H_7\,NO_2}_{\text{Formanilid.}} = C_2\,O_2 + C_{12}\,H_7\,N.$$

Benzanilid. — Es ist bekannt, dafs Benzamid durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylchlorid entsteht und G. hat nun das correspondirende Anilid durch Benzoylchlorid und Anilin dargestellt.

Bringt man Benzoylchlorid tropfenweise mit Anilin zusammen, so erwärmt es sich, färbt sich roth und wird zu einer krystallinischen Masse. Durch kochendes Wasser entzieht man das salzsaure Anilin, dann durch schwach alkalisches Wasser die letzten Spuren von Benzoësäure und krystallisirt endlich das Benzanilid aus kochendem Alkohol um. Sie ist dann zuweilen gelblich oder braun und mufs destillirt werden. Die Masse schmilzt, siedet und verdichtet sich schon im Retortenhals zu einer krystallinischen Substanz. Es gab bei der Analyse:

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	79,2	78,7
Wasserstoff	5,6	5,9.

Bei obiger Berechnung ist die Formel: $C_{26} H_{11} N O_2$ zu Grunde gelegt, welche sich aus folgender Gleichung ableitet:

$$C_{14} H_5 O_2, Cl + C_{12} H_7 N = H Cl + C_{26} H_{11} N O_2.$$

Die Salzsäure verbindet sich mit einem Ueberschufs von Anilin zu salzsaurem Anilin, das durch seine Reactionen nachgewiesen wurde.

Sulfanilsäure. — Es ist im Vorhergehenden die Bildung dieser Substanz bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Oxanilid und Formanilid erwähnt worden. Sie entsteht gleichfalls beim Erwärmen des schwefelsauren Anilins, doch ist diese Art weniger vortheilhaft. Am bequemsten stellt man es aus dem rohen Gemische von Oxanilid und Formanilid dar, das man beim Erhitzen des oxalsauren Anilins gewinnt. Diese Mischung vertheilt man in concentrirter Schwefelsäure und erhitzt über mäfsigem Feuer, so lange noch ein Aufbrausen Statt findet. Sie wird hierbei nicht geschwärzt und nach Beendigung der Reaction in einem flachen Gefäfs der feuchten Luft ausgesetzt, worauf sich Sulfanilsäure in Krystallen absetzt. Diese sind rhombische Blättchen, zuweilen von beträchtlicher Gröfse. Die Sulfanilsäure ist sehr sauer und zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen. Sie ist wenig in kaltem Wasser löslich, noch weniger in Alkohol. Ihre Zusammensetzung ist:

	berechnet	gefunden			
C_{12}	41,6	41,9	42,0	»	»
H_7	4,1	4,4	4,3	4,3	»
N	8,0	»	»	»	8,6
S_2	18,5	»	»	»	18,9
O_6	27,8	»	»	»	»
	100,0.				

Diese Säure wird aus den concentrirten Lösungen ihrer Salze in feinen Nadeln ausgeschieden. Ihre wässerige Lösung färbt sich mit Chromsäure bräunlichroth, ohne einen Niederschlag zu geben, während die Anilinsalze in diesem Falle einen blauschwarzen, in's kupferfarbige spielenden Niederschlag bilden.

Mit Brom giebt selbst die sehr verdünnte wässerige Lösung nach einiger Zeit einen weifsen, perlmutterglänzenden Niederschlag. Mit Natronkalk erhitzt, entwickelt sich Anilin, es bleibt ein schwefelsaures Salz.

Erwärmt man die krystallisirte Sulfanilsäure, so entweicht zuerst hygroskopisches Wasser, darauf verkohlt sie ohne zu schmelzen und entwickelt schweflige Säure und ein farbloses Oel, das zu einer strahligen Masse erkaltet. Es bleibt viel Kohle, welche die Form der Krystalle behält. Die gekochte wässerige Lösung dieses Körpers reagirt sauer, giebt mit salpetersaurem Baryt einen weifsen, in Salzsäure löslichen Niederschlag, wird durch Kali unter Abscheidung eines Oels, das nicht Anilin ist, getrübt, entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure schweflige Säure und giebt mit Chromsäure oder Chlorkalk die Reactionen des Anilins.

Sulfanilsäure zersetzt sich demnach in der Wärme in Kohle, schweflige Säure und ein Oel, das mit Wasser gekocht sich in schwefligsaures Anilin verwandelt.

Sulfanilsaures Natron erhält man leicht durch Sättigen von Sulfanilsäure in der Wärme mit kohlensaurem Natron. Bei der freiwilligen Verdunstung setzt es sich in achtseitigen Tafeln ab, die man durch Umkrystallisiren in Weingeist reinigen kann. Es ist unlöslich in Aether, löst sich in kochendem Alkohol, sehr leicht in Wasser. Es gab bei der Analyse :

	berechnet	gefunden	
C_{12}	36,9	36,9	»
H_6	3,1	3,2	»
N	»	»	»
Na	11,7	»	11,4
S_2	16,5	»	17,0
O_6	»	»	»

Die achtseitigen Tafeln enthalten 2 At. Krystallwasser :

gefunden	berechnet
14,8	14,5.

Sulfanilsaures Kupferoxyd. — Die Sulfanilsäure wirkt nur wenig auf Kupferoxyd, dagegen löst sie das Hydrat leicht auf; die concentrirte Lösung ist grün und setzt beim Erkalten dunkelgrüne, beinahe schwarze Prismen ab.

Auf 100° erhitzt, verlieren sie weder ihren Glanz noch ihre Farbe, doch enthalten sie Krystallwasser, das sich aber erst in höherer Temperatur entwickelt, wobei sie gelb werden.

Bei 100° C. getrocknet, war ihre Zusammensetzung :

Kohlenstoff	30,0	30,5	»
Wasserstoff	4,2	4,2	»
Kupfer	13,3	»	13,0.

Hiernach ist ihre Formel :

$$C_{12}\ H_6\ Cu\ N\ S_2\ O_6 + 4\ aq.$$

Sulfanilsaures Ammoniak. — Sulfanilsäure löst sich leicht in Ammoniak auf; durch freiwillige Verdunstung erhält man daraus rechtwinklige glänzende Tafeln, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Es gab bei der Analyse 37,6 pC. Kohlenstoff und 5,4 pC. Wasserstoff. Die Formel :

$$C_{12}\ H_7\ N\ S_2\ O_6,\ N\ H_3$$

verlangt 37,8 pC. Kohlenstoff und 5,3 pC. Wasserstoff.

Auch sulfanilsaurer Baryt und Silberoxyd lassen sich in Krystallen erhalten.

Die Sulphanilsäure löst sich in anilinhaltigem Wasser auf und die in der Wärme gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten. Die ausgeschiedenen Krystalle scheinen nur Sulphanilsäure zu seyn; die Mutterlauge selbst scheidet beim freiwilligen Verdunsten noch Krystalle ab, die offenbar dem wasserfreien, schwefelsauren Ammoniak von Rose correspondiren. Gerhardt erwähnt schliefslich noch einiger Anilinsalze.

Fällt man eine alkoholische Lösung von Anilin unvollständig durch eine alkoholische Sublimatlösung, so erhält man einen perlmutterglänzenden Niederschlag, filtrirt man und setzt von Neuem Sublimat zu, so setzen sich nadelförmige Krystalle ab und die Masse des Niederschlags erscheint körnig. Kocht man diesen zweiten Niederschlag mit Weingeist, so wird er orangegelb und die Flüssigkeit setzt ein Gemenge von gelben und weifsen Krystallen ab. Um einen constanten Niederschlag zu erhalten, mufs man das Anilin nicht vollständig ausfällen.

Der Kohlenstoffgehalt eines solchen Productes betrug 31,2 pC., die Formel : C_{12} H, N Hg Cl verlangt 31,6 pC. W. Hofmann hat für eine andere Verbindung die Formel :

$$2\,(C_{12}\,H,\,N) + 3\,Hg\,Cl$$

gefunden.

Schwefelsaures Kupferoxydanilin wird durch Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd zu einer Anilinlösung erhalten. Nachdem es getrocknet, kann man es mit kaltem Wasser auswaschen. Bei der Analyse gab es 18,7 und 18,3 pC. Kupfer; die Formel : C_{12} H, N SO_3, CuO SO_3 verlangt 18,5 pC. Kupfer. Es bildet krystallinische, leichte Schüppchen; kochendes Wasser zersetzt es.

Essigsaures Kupferoxyd.

B. Roux*) hat einige Versuche über die Veränderungen angestellt, welche der krystallisirte Grünspan durch die Einwirkung der Wärme, des Wassers, des Alkohols und der Säuren erleidet.

Hat man denselben über Schwefelsäure oder Kalk bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, so verliert es bei 100° kein Wasser mehr; aber bei 110° fängt die Entwickelung von Dämpfen an, die sich bei 140° vollendet; das abdestillirte Wasser ist schwach sauer und der Verlust beträgt 9,6 pC., wonach die Formel des krystallisirten Grünspans : $C_4 H_8 O_8$, $CuO + HO$, die 9,0 pC. Wasser verlangt.

Weiter erhitzt, entweicht nichts bis 240° oder 260°, wobei sich krystallisirbare Säure entwickelt. Bei 270° erscheinen weifse Dämpfe, die sich zu weifsen Flocken verdichten, worauf ein Gemenge von Kohlensäure und brennbarem Gas erscheint. Bei 330° ist die Zersetzung vollendet, es bleibt ein röthlicher Rückstand, der zum gröfsten Theil aus metallischem Kupfer besteht. Man kann demnach den bei 150 — 160° getrockneten Grünspan zur Darstellung von Eisessig benutzen; das Destillat mufs nur nochmals rectificirt werden, um eine bei 120° siedende Säure von 1,063 specifischem Gewicht zu erhalten, die bei 5° fest wird.

297 Grm. bei 170° getrockneter Grünspan lieferte 108 Grm. oder 36 pC. rohe Säure; und bei neuer Rectification 96 Grm. Eisessig oder 32 pC.

Das weifse Product giebt die Reactionen der Kupferoxydulsalze, doch konnte R. nicht genug zur Analyse erhalten; man nimmt an, dafs es essigsaures Kupferoxydul ist.

*) Revue scientif. Bd. XXIV S. 5.

R. hat ferner das durch Einwirkung des Wassers auf krystallisirten Grünspan entstehende Product analysirt. Dieses Salz löst sich in Wasser ohne Veränderung auf, verliert aber bei längerem Kochen einen Theil der Essigsäure und es scheidet sich ein blaues Pulver aus, das, unter dem Mikroscop betrachtet, aus sehr feinen Nadeln besteht. Es enthält die Elemente von 1 Aeq. neutralem, essigsaurem Kupferoxyd + 2 Aeq. Kupferoxydhydrat :

$$C_4 H_3 O_3, CuO + 2 (CuO, HO).$$

Auf 160° C. erhitzt, verliert es 9 pC. Wasser oder 2 Aeq. und hat dann die Formel : $C_4 H_3 O_3 + 3 CuO$.

Die Flüssigkeit, woraus sich dieses Salz abgesetzt hat, giebt beim Erkalten rhombische Krystalle von Grünspan.

Weingeist giebt beim Kochen das nämliche basische Salz, wie R. durch die Analyse fand; beim Abkühlen krystallisiren daraus zahlreiche Nadeln von Grünspan.

Wenn man die Einwirkung des kochenden Wassers oder Alkohols länger fortsetzt, so färbt sich das Product immer dunkler braun und enthält zuletzt auf 24 Aeq. Kupferoxyd 1 Aeq. Säure, es ist diefs wohl ein Gemenge von Kupferoxyd mit basischem Salz.

Erhitzt man neutrales essigsaures Kupferoxyd auf 160° und behandelt es dann in der Wärme mit Eisessig, so setzen sich beim Erkalten zahlreiche grüne Krystalle ab, die sehr unbeständig sind und schon an der Luft Essigsäure verlieren.

Legt man Grünspan in concentrirte Schwefelsäure, so wird er weifs, die Masse erhitzt sich und entwickelt viel Essigsäure; dieser weifse Körper, welchen R. für eine Verbindung von Schwefelsäure, Kupferoxyd, Wasser und etwas Essigsäure hält, ist wohl nur wasserfreies, schwefelsaures Kupferoxyd. An feuchter Luft wird es blau.

Destillationsproducte der baldriansauren Salze.

Chancel*) hat früher als Producte der Destillation des buttersauren Kalks Butyron und Butyral gefunden. Eine ähnliche Zersetzungsweise bieten nach seinen neueren Versuchen die baldriansauren Salze dar.

Aldehyd der Baldriansäure. — Löwig**) hat angegeben, dafs der baldriansaure Kalk bei der trockenen Destillation reines Valeron liefert; nach den Versuchen von Ch. ist diefs aber nicht der Fall, sondern das Destillat besteht gröfstentheils aus Valeral und enthält nur wenig Valeron.

Ch. unterwarf reinen baldriansauren Baryt der trockenen Destillation; bis 350° erhitzt verliert er nur sein Krystallwasser, weiter erwärmt, entwickelt sich fortwährend brennbares Gas und zugleich bilden sich schwach gefärbte Tropfen einer stark riechenden Flüssigkeit. Die Zersetzung ist erst beim schwachen Glühen vollständig, wobei sich ziemlich viel Flüssigkeit condensirt; in der Retorte bleibt kohlensaurer Baryt und wenig Kohle.

Das Destillat wird mehrmals rectificirt, wodurch man das Valeral (Aldehyd der Baldriansäure) als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit erhält; es siedet bei etwa 110°; specifisches Gewicht bei 22° C. = 0,820, der Geschmack ist brennend, der Geruch stark und durchdringend; es ist unlöslich in Wasser; in allen Verhältnissen löslich in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. Es brennt mit leuchtender, schwach blau gefärbter Flamme. Durch oxydirende Mittel wird es in Baldriansäure verwandelt; diese Umwandlung geschieht auch an der Luft bei Gegenwart von Platinschwarz.

*) Diese Annal. Bd. LII S. 195.

**) Compt. rendus p. 905.

Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke greift es lebhaft an. Es bildet sich eine Nitrosäure, welche Chancel später untersuchen will.

Die Analysen führten zu der Formel:

$$C_{10}\ H_{10}\ O_2.$$

Die beobachtete Dichte ist 2,95, die berechnete (4 Vol.) 2,96.

Die Bildung des Valerals erklärt sich dadurch, dafs der baldriansaure Baryt erst bei sehr hoher Temperatur zersetzt wird, wobei das sich bildende Valeron sich in Valeral und Kohlenwasserstoff spaltet, der sich während der ganzen Operation entwickelt. Folgende Gleichungen zeigen diese Zersetzung:

$$C_{10}\ H_9\ O_3 + BaO = BaO,\ CO_2 + C_9\ H_9\ O$$

$$2\ (C_9\ H_9\ O) = C_{18}\ H_{18}\ O_2 = C_{10}\ H_{10}\ O_2 + C_8\ H_8.$$

Destillationsproducte des buttersauren Kupferoxyds.

Chancel*) stellt das buttersaure Kupferoxyd durch Fällen von schwach saurem, buttersaurem Natron mit schwefelsaurem Kupferoxyd dar. Es löst sich nur wenig in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in schiefen Prismen mit rhombischer Basis.

Erhitzt man es im Oelbad, so erleidet es bis 245° kaum eine Aenderung, nur in der Nähe der Gefäfswände wird es schwach braun; bei dieser Temperatur aber beginnt die Zersetzung, welche bei 245 — 250° sich vollendet. Die Producte dieser Zersetzung sind:

1) eine farblose Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung

*) Compt. rend. Bd. XXII p. 498.

und alle Eigenschaften der reinsten Buttersäure besitzt; sie siedet bei 163° C.

2) Gase, die sich während der ganzen Dauer des Versuchs entwickeln und aus Kohlensäure und Kohlenwasserstoff zu gleichen Volumen bestehen.

3) Fein zertheiltes, metallisches Kupfer, gemengt mit ziemlich viel Kohle.

Da das buttersaure Kupferoxyd : $C_8 H_7 O_3 + CuO$ weniger Wasserstoff enthält, als die Buttersäure, so mufs bei der Einwirkung der Wärme eine Spaltung eingetreten seyn.

Das Mengenverhältnifs der einzelnen Producte ist folgendes:

60	Theile	Buttersäurehydrat
9	„	gasförmige Producte
31	„	Rückstand
100	„	buttersaures Kupferoxyd.

Da in denselben 26,6 pC. Kupfer enthalten ist, so mufs der Rückstand 4,4 Thle. Kohle enthalten. Es bildet sich hierbei weder Wasser noch Butyron, und unter den Gasen konnte Kohlenoxyd nicht bemerkt werden.

Wenn man buttersaures Kupferoxyd rasch auf eine sehr hohe Temperatur bringt, so erhält man unter andern Producten einen weifsen, krystallisirten Körper, der mit Alkohol eine farblose Lösung giebt, beim Kochen aber sich grün färbt und metallisches Kupfer absetzt. Es ist bekannt, dafs das essigsaure Kupferoxyd unter gleichen Umständen essigsaures Kupferoxydul giebt. Ch. will diese Zersetzung weiter untersuchen.

Glycerin.

Pelouze*) hat die Analyse der Glycerinschwefelsäure wiederholt und seine früheren Angaben bestätigt gefunden. Das freie Glycerin hat hiernach die Formel: $C_6 H_8 O_6$ und die glycerinschwefelsauren Salze sind: $C_6 H_7 O_{11} S_2 + MO$.

Auch beschreibt P. eine neue Verbindung, die Glycerinphosphorsäure, welche man durch Vermischen von Glycerin mit fester Phosphorsäure (wasserfreier oder wasserhaltiger) erhält. Die Temperatur des Gemenges erhebt sich rasch über 100° C., wenn man mit etwa 30 Grm. Substanz operirt, und es enthält dasselbe dann viel Glycerinphosphorsäure. Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, zuletzt mit Barytwasser.

Die Flüssigkeit, welche den glycerinphosphorsauren Baryt gelöst enthält, wird mit Schwefelsäure genau gefällt und enthält dann die Glycerinphosphorsäure gelöst.

Die Salze dieser Säure sind sämmtlich in Wasser löslich, dagegen unlöslich oder schwerlöslich in Alkohol. Sie selbst läfst sich nur bis zu einem gewissen Punkte abdampfen und zersetzt sich jenseits desselben selbst in der Kälte.

Das Kalk- und Barytsalz werden durch Alkohol im reinen Zustande gefällt; ersteres ist bei 100° sehr wenig in Wasser löslich, leicht in der Kälte, so dafs eine kalt bereitete Lösung beim Kochen beinah vollständig das Salz absetzt; in dieser Hinsicht verhält es sich wie der ätherphosphorsaure Kalk.

Bis 170° erhitzt, ändert sich der glycerinphosphorsaure Kalk nicht, er hat die Formel:

$$C_6 H_7 O_{10} P + 2 CaO = C_6 H_7 O_5, 2 CaO, PO_5.$$

Die Formel des Barytsalzes ist ganz analog.

*) Compt. rendus T. XXI p. 718.

Palminsäure.

Boudet hat gezeigt, dafs Ricinusöl durch Untersalpetersäure in ein festes Fett verwandelt wird, das er Palmin nennt; der durch Verseifung hieraus erhaltenen fetten Säure gab er den Namen Palminsäure. Er giebt an, dafs ihr Schmelzpunkt 50° C. oder etwas niedriger sey. L. Playfair, der diese Säure neuerdings untersuchte, konnte ihren Schmelzpunkt nie höher wie 45 — 46° C. bringen.

Palmin sowohl als Ricinusöl enthält Glycerin, das Festwerden des Fetts ist aber nicht davon abhängig. Um die gebildete Säure möglichst rein zu erhalten, verseifte P. das Ricinusöl mit Natron und schied die Seife durch Kochsalz ab. Die mehrmals in Wasser aufgelöste und durch Kochsalz geschiedene Seife wurde durch Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Säure hatte eine blasse Olivenfarbe und wurde durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Salzsäure befreit. Die so erhaltenen Säuren wurden nun mit verdünnter Salpetersäure, in welche das durch Salpetersäure und Stärkmehl entwickelte Gas geleitet war, behandelt. Die flüssigen fetten Säuren wurden dadurch fest und zuletzt von der Consistenz des gelben Bienenwachses. Die so erhaltene Substanz ist Palminsäure; sie löst sich leicht in Alkohol und wird durch wiederholte Krystallisationen gereinigt. Sie schmilzt hierauf bei 45 — 46° C. Der Alkohol enthält ein unkrystallisirbares gelbes Oel, das beim Verseifen roth wird. Die reine Palminsäure erhält man aus Alkohol in der Regel in krystallinischen Massen. Mit Kupferoxyd verbrannt, gab sie folgende Resultate :

*) Philosoph. Mag. Vol. XXIX pag. 475.

	Aeq.	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	34	73,91	73,89	73,61
Wasserstoff	32	11,59	11,86	11,84
Sauerstoff	5	14,50	14,25	14,55
		100,00	100,00	100,00.

Zur Ermittelung ihres Atomgewichts wurde das Silbersalz dargestellt. P. kochte die Säure mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali. Die abgeschiedene Seife wurde getrocknet und in Alkohol gelöst, im Wasserbade eingedampft und abermals in siedendem Wasser gelöst.

Durch salpetersaures Silberoxyd wurde hieraus das Silbersalz gefällt und bei Abschluſs von Licht gewaschen und getrocknet. Auf diese Art erhält man es als weiſses, in Weingeist und Aether unlösliches, in Ammoniak leicht lösliches Pulver. Bei der Analyse gab es:

	Aeq.	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	34	52,05	51,64	52,66	52,64
Wasserstoff	32	8,16	8,52	8,23	8,12
Sauerstoff	6	12,26	»	»	»
Silber	1	27,53	27,26	27,14	27,09
		100,00	100,00	100,00	100,00.

Es ergiebt sich hieraus, daſs die analysirte Palminsäure wasserfrei war und daſs sie sich mit Silberoxyd ohne Abscheidung von Wasser verbindet.

P. bemerkte, daſs die durch Verseifung des Palmins erhaltene Säure einen um etwa 1° höheren Schmelzpunkt besaſs, als die aus den Ricinussäuren unmittelbar erhaltene. Um zu sehen, ob die Palminsäure bei der Verseifung etwa eine Aenderung erleidet, wurde ein Theil der analysirten Palminsäure mit Kali verseift; die aus der Seife abgeschiedene Säure besaſs einen Schmelzpunkt von 44,°2 C. Sie gab bei der Analyse:

	Aeq.	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	34	71,57	71,68	71,26	71,05
Wasserstoff	33	11,57	11,53	11,44	11,52
Sauerstoff	6	16,96	16,79	17,30	16,83
		100,00	100,00	100,00	100,00.

Das aus der Säure dargestellte Silbersalz zeigte gleiche Zusammensetzung mit dem früheren. Es ergiebt sich hieraus, dafs die durch Verseifung erhaltene Säure das Hydratwasser behält.

Das Bleisalz gab keine constante Zusammensetzung.

Das Barytsalz ist ein weifses, seifig anzufühlendes Pulver, unlöslich in Wasser.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab es :

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	34	57,86	58,04
Wasserstoff	32	9,08	9,09
Sauerstoff	5	11,35	»
Baryt	1	21,71	21,45
		100,00.	

Palminsäureäther. — Er wurde durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Palminsäure dargestellt. Er wird durch Wasser gefällt und mit heifsem Wasser ausgewaschen. Der Aether krystallisirt, sobald das Wasser kalt wird. Er schmilzt bei 16° C. und ist in heifsem Alkohol leicht, in kaltem mäfsig löslich. Mit Kupferoxyd verbrannt, gab er :

	Aeq.	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	38	72,85	72,51	72,27	72,93
Wasserstoff	37	11,82	12,22	12,05	12,13
Sauerstoff	6	15,33	15,37	15,68	14,94
		100,00	100,00	100,00	100,00.

Palmin. — Ricinusöl wurde mit verdünnter, Untersalpetersäure enthaltender, Salpetersäure zusammengebracht, bis es fest

geworden war. Es wurde dann wiederholt in Aether gelöst, aus dem es sich in undurchsichtigen Körnern ohne Spur von Krystallisation absetzt. Es schmilzt bei 43° C. Seine Zusammensetzung ist :

	Aeq.	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	37	73,02	72,84	73,06
Wasserstoff	34	11,18	11,43	11,56
Sauerstoff	6	15,80	15,73	15,38
		100,00	100,00	100,00.

Hiernach wäre seine rationelle Zusammensetzung :

$$\underbrace{C_{34}\ H_{32}\ O_5}_{\text{Palminsäure.}} + \underbrace{C_3\ H_2\ O}_{\text{Lipyloxyd.}} = \underbrace{C_{37}\ H_{34}\ O_6}_{\text{Palmin.}}$$

Citronensaurer Methyläther.

St. Evre*) stellt denselben auf folgende Art dar. Er löst Citronensäure in der Wärme in Holzgeist auf, leitet trockenes salzsaures Gas hinein und erwärmt gelinde, um den Chlorwasserstoffäther und den Holzgeist zu entfernen. Bei 90° erscheint eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit. Ueberläfst man dieselbe sich selbst, so setzt sie prismatische Krystalle ab, die oft 3 — 4 Centimeter lang werden. Zwischen Fliefspapier und im luftleeren Raum getrocknet, war ihre Zusammensetzung :

	Aeq.	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	18	46,15	45,83	46,03
Wasserstoff	14	5,98	5,72	6,02
Sauerstoff	14	47,87	48,45	47,95
		100,00	100,00	100,00.

*) Compt. rendus Bd. XXI p. 1141.

Die Formel desselben ist also :

$$C_{12}\ H_8\ O_{11} + 3\ (C_2\ H_3\ O) = Ci,\ 3\ MeO.$$

Die rückständige Mutterlauge zeigte eine andere Zusammensetzung; sie gab nämlich :

Kohlenstoff	43,12	42,00
Wasserstoff	6,13	6,23
Sauerstoff	50,75	51,77
	100,00	100,00.

Hiermit stimmt am besten die Formel :

$$C_{16}\ H_{12}\ O_{14} = Ci,\ 2\ MeO,\ HO,$$

wonach 1 At. Methyloxyd durch 1 At. Wasser vertreten wäre; letztere Formel giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	43,63
Wasserstoff	5,45
Sauerstoff	50,92
	100,00.

Camphoramminsäure und Camphorimid, und einige andere Amidsäuren.

Malaguti hat zuerst die Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreie Camphorsäure untersucht und dabei gefunden, dafs das Salz, welches durch die Einwirkung von doppelt kohlensaurem Ammoniak oder flüssigem Ammoniak auf wasserfreie Camphorsäure entsteht, Kupfer-, Blei- und Silbersalze nicht zersetzt; die Auflösung wird beim langsamen Verdampfen syrupartig und giebt zuletzt eine weifse krystallinische Masse. Zersetzt man sie durch eine Säure, so erhält man weder wasserfreie Camphorsäure noch das Hydrat, sondern eine klebrige Masse, welche nach einiger Zeit fest wird. Die Verbindung der wasserfreien Camphorsäure mit Ammoniak

hat die Formel : C_{20} H_{11} O_3, HO, N H_3, das aus der wasserfreien Säure dargestellte Kupfersalz : C_{20} H_{11} O_3, CuO.

Laurent*) bestätigt diese Angaben Malaguti's und bemerkt dabei folgendes. Die wasserfreie Camphorsäure verbindet sich nicht mit Ammoniakgas; läfst man aber beide Körper in absolutem Alkohol gelöst bei der Siedhitze auf einander wirken, so scheidet sich nach einiger Zeit ein krystallisirtes Ammoniaksalz aus. Die abgegossene Mutterlauge giebt beim Verdampfen noch mehr davon. Es wurde mit wenig kaltem absolutem Alkohol abgewaschen und getrocknet. Bei der Analyse gab es :

	berechnet	gefunden
C_{20}	51,2	51,1
H_{22}	9,4	9,3
N_2	11,9	11,7
O_5	27,5	27,9
	100,0	100,0.

Dieses Salz, das nach L. camphoramminsaures Ammoniak ist, ist daher mit dem camphorsauren Ammoniak isomer, aber es enthält 1 Aeq. Krystallwasser.

L. giebt an, dafs das absorbirte Ammoniak in zwei verschiedenen Zuständen in der Verbindung enthalten ist; die Hälfte wird durch Platinchlorid gefällt, während die andere in der Verbindung bleibt und einen Theil einer neuen Säure bildet, die mit Metalloxyden Verbindungen eingeht.

In der That erhielt L. durch Zusatz von Platinchlorid zu einer alkoholischen Lösung von 1 Grm. der obigen Verbindung Platinsalmiak der 0,400 Grm. Platin enthielt, entsprechend 5,7 pC. Stickstoff, während, wenn alles Ammoniak gefällt worden wäre, man 11,9 pC. enthalten müfste. Die von dem Platinsalmiak abfiltrirte Lösung hinterliefs beim Abdampfen, das ohne Zweifel zu weit

*) Compt. rend. mens. p. 143.

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme. Auf Zusatz einiger Tropfen Wasser bildet sich ein weifser, krystallinischer Absatz. Die Analyse gab:

	berechnet	gefunden
C_{20}	66,3	65,9
H_{15}	8,3	8,1
N	7,7	„
O_4	17,7	„
	100,0.	

Camphoramminsaures Ammoniak verlor bei 150° 21,6 pC. Wasser und Ammoniak. Wenn die Reaction hierbei folgende ist:

$$C_{20}\,H_{22}\,N_2\,O_8 - H_4\,O_4 - N\,H_3 = C_{20}\,H_{15}\,N\,O_4,$$

so müfste der Verlust 22,6 pC. betragen.

Salze der wasserfreien Camphorsäure. — Malaguti hat davon das Kupfer und das Kalisalz untersucht; beide haben gleiche Zusammensetzung mit den gewöhnlichen camphorsauren Salzen, aber verschiedene Eigenschaften.

Laurent kochte Kalkmilch mit wasserfreier Camphorsäure und erhielt beim Abdampfen weifse Schüppchen eines Salzes, das 20,1 pC. Kalk oder 14,3 pC. Calcium enthielt. Dieses Salz, das sich nur aus der sehr concentrirten Lösung absetzt, schien, nachdem es wieder in kochendem Wasser aufgelöst war, nun unlöslich geworden zu seyn. Nach langem Kochen indessen wurde filtrirt und von Neuem verdampft, wobei die Flüssigkeit selbst, nachdem sie sehr concentrirt geworden war, nichts absetzte. Das Salz war daher wieder sehr löslich geworden. Auf Zusatz von Alkohol bildete sich ein weifser Niederschlag, der aus mikroscopischen Nadeln bestand und 19,7 pC. Kalk oder 14 pC. Calcium enthielt. Die Formel: $C_{40}\,H_{27}\,O_{14}\,Ca_3$, die 13,6 pC. Calcium verlangt, stimmt am besten mit diesem Resultat. Indessen reichen die Versuche offenbar nicht aus, um die Formel dieses Körpers festzustellen.

Die wasserfreie Camphorsäure scheint hiernach, ähnlich wie das Isatin, die Rolle eines Säurehydrats spielen zu können.

Lactamminsäure. — Behandelt man wasserfreie Milchsäure ($C_6 H_5 O_5$), in absolutem Alkohol gelöst, mit Ammoniakgas, so erhält man nach Pelouze eine Verbindung : $C_6 H_5 O_5 + N H_3$, worin das Ammoniak durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar ist. Laurent gelang es nicht, diese krystallisirbare Substanz zu erhalten. Nachdem er den Ueberschufs an Ammoniak durch Kochen entfernt hatte, brachte er Platinchlorid hinzu; es bildete sich sogleich Platinsalmiak. Dieser wurde abfiltrirt und die Lösung eine Stunde lang gekocht, worauf sich von Neuem ein Niederschlag von Platinsalmiak bildete. Hiernach enthielte das wasserfreie milchsaure Ammoniak das Ammoniak in zwei verschiedenen Formen und wäre dem camphoramminsauren Ammoniak analog. Die Formel der wasserfreien Milchsäure müfste demnach verdoppelt werden : $C_{12} H_{10} O_{10}$.

L. versuchte aus der Lösung durch Abdampfen lactamminsaures Ammoniak zu erhalten, und erhielt eine äufserst leicht in Wasser und Alkohol lösliche, in Blättern krystallisirende Substanz, die bei der Analyse sich als Lactamid erwies. Das lactamminsaure Ammoniak giebt demnach schon beim Abdampfen, analog dem isamminsauren Ammoniak, Lactamid, während das camphoramminsaure Ammoniak erst beim Schmelzen Camphorimid giebt.

Tartraminsäure. — Diese Säure ist noch unvollständiger von Laurent untersucht worden, als die vorhergehende. Leitet man einen Strom von Ammoniakgas über mit Alkohol befeuchtete wasserfreie Weinsäure, so erhält man zwei Schichten, deren obere Alkohol ist, während die untere tartraminsaures Ammoniak enthält. Dieses Salz ist unlöslich in Alkohol, in allen Verhältnissen löslich in Wasser. Erwärmt man es, so verliert es Wasser und nimmt eine schwach krystallinische Structur an. Seine wässerige Lösung zersetzt nicht Chlorcalcium, giefst man

aber hierauf Alkohol zu, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag, der beim Erwärmen fest wird. Der tartraminsaure Kalk giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, hinterläfst beim Verbrennen 30 pC. kohlensauren Kalk und enthält 1,9 pC. Stickstoff. Diese Zahlen zeigen indessen keine Uebereinstimmung mit der Theorie. Beim Kochen wird derselbe nach und nach in sauren weinsauren Kalk und Ammoniak zersetzt, welches letztere sich dann durch Platinchlorid nachweisen läfst.

Kreosot.

Kreosot besitzt so grofse Aehnlichkeit mit Phenol (Phenylhydrat), dafs es schwer ist, beide Substanzen zu unterscheiden. Laurent*) untersuchte, ob sie auch eine ähnliche Constitution besitzen, und behandelte sie mit chlorsaurem Kali und Salzsäure; er erhielt eine gelbe, in Blättchen krystallisirende Substanz, welche nach ihm Chloranil ist.

Bei der Behandlung von Kreosot mit Salpetersäure entstehen mehrere Säuren und eine braune Substanz. Zu den ersteren gehören Oxalsäure, Pikrinsalpetersäure und zwei andere krystallisirbare und stickstoffhaltige Säuren. Man verfährt dabei am besten auf folgende Weise.

Man behandelt Kreosot zuerst mit schwacher Salpetersäure; das braune Harz wird mit Wasser abgewaschen und mit Ammoniak zusammengebracht, worauf man die Ammoniakverbindung in kochendem Alkohol löst. Die der freiwilligen Verdunstung überlassene Lösung giebt krystallisirte Ammoniaksalze, welche in Wasser und in Weingeist sich nur wenig lösen. Die Mutterlauge, welche keine Krystalle mehr liefert, wird mit Salpeter-

*) Compt. rend. mens. p. 108.

säure niedergeschlagen und der harzartige Absatz wie früher behandelt, bis alles Harz verschwunden ist.

Die abgesetzten Krystalle werden in Wasser umkrystallisirt und durch Salpetersäure zersetzt, wobei Pikrinsäure und die Kreosotsäure niederfallen. Durch Auflösen in kochendem Alkohol erhält man sie beim Erkalten in Krystallen. Die eine der Säuren aus Kreosot erhält man in gelben Schüppchen, die andere in gelben Nadeln. L. hat keine derselben weiter untersucht.

Nitrochlorphenissäure.

Laurent und Delbos haben*) durch Behandlung des Steinkohlentheeröls mit Chlor und hierauf mit Salpetersäure schöne gelbe, prismatische Krystalle erhalten.

Ihre Zusammensetzung ist:

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O + HO.$$

Das Kalisalz krystallisirt in glänzenden Blättern, die durch Reflexion zwei verschiedene Farben zeigen, nämlich carminroth oder gelb.

Die Formel ist:

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O + KO.$$

Das Ammoniaksalz krystallisirt in orangerothen Nadeln.

*) Journ. de Chim. et de Pharm. T. IX p. 390.

Einwirkung von Säuren auf die Holzfaser *).

Mulder giebt in den Scheik. Onderz. III. Deel. 3 St. S. 336 über die Producte der Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Holzfaser folgende Mittheilungen.

Die nachstehenden Stoffe wurden mit rauchender Salpetersäure übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur vier Tage sich selbst überlassen. Unter Entwickelung von Stickoxydgas wurden die dieser Behandlung unterworfenen Stoffe gallertartig. Sie wurden darauf in Wasser geworfen und gut ausgewaschen, dann mit Ammoniak übergossen, womit sie sich, mit Ausnahme von Papier, gelb färbten. Als sie nun wiederum mit Wasser ausgewaschen wurden, bildeten sie eine farblose Gallerte, worin man mit Hülfe des Mikroscops deutlich Zellen bemerken konnte. Diese Masse wurde dann vor der Analyse noch mit Weingeist ausgekocht.

Der so aus *Eichenholz* bereitete Stoff enthielt 1,7 pC. Asche und die aschenfreie Substanz gab bei der Analyse: C = 76,437.

	I.	II.
Kohlenstoff	44,20	44,22
Wasserstoff	5,99	5,91
Sauerstoff	49,81	49,87
	100,00	100,00.

Aus *Tannenholz*: 1,2 pC. Asche; Zusammensetzung nach Abzug der Asche:

	I.	II.
Kohlenstoff	43,89	43,65
Wasserstoff	5,92	6,06
Sauerstoff	50,19	50,29
	100,00	100,00.

*) Journal für prakt. Chemie Bd. XXXIX S. 150.

	Aus *Fichtenholz* : Asche 1,5 pC.	Aus *Papier* : Asche 0,31 pC. I.	II.	Aus *Flachs* : Asche 0,6 pC. I.	II.
Kohlenstoff	43,72	44,11	44,10	43,54	43,35
Wasserstoff	5,92	5,83	5,95	5,91	5,92
Sauerstoff	50,36	50,06	49,95	50,55	50,73
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Alle Producte enthielten Spuren von Stickstoff, die durch Auswaschen nicht getrennt werden konnten. Nach Behandlung dieser Stoffe mit Kalilauge und Auswaschen derselben mit einem von Essigsäure angesäuertem Wasser hatten sie dieselbe Zusammensetzung.

Mulder drückt die Zusammensetzung dieser Stoffe durch die Formel aus :

	berechnet
C_{24}	43,70
H_{21}	6,25
O_{21}	50,05
	100,00.

Hieraus zieht der Verfasser den Schlufs, dafs alle inkrustirenden Stoffe von der Zellwand durch Salpetersäure entfernt worden und dafs reine Cellulose zurückbleibt und zwar bei Anwendung von kalter Salpetersäure, ohne eine Verbindung mit Salpetersäure einzugehen.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose. — Tränkt man Baumwolle mit Jodtinctur und wirft sie nach dem Trocknen in Schwefelsäurehydrat, so wird sie nach einigen Minuten in eine blaue Gallerte aufgelöst. Wirft man sie hierauf in eine grofse Menge Wasser, so wird die Masse farblos. Substanz von solcher Bereitung wurde mit Wasser gut ausgewaschen, dann mit Weingeist ausgezogen und bei 130° getrocknet. Sie enthielt 0,9 pC. Asche und die aschenfreie Substanz enthält in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	44,46	44,30
Wasserstoff	6,19	6,20
Sauerstoff	49,34	49,50
	100,00	100,00.

Ist also wohl unveränderte Cellulose.

Blofs mit Weingeist ausgezogene Baumwolle gab 0,9 pC. Asche und enthielt:

Kohlenstoff	44,91
Wasserstoff	6,40
Sauerstoff	48,69
	100,00.

Die Gallerte, welche sich aus Baumwolle in Schwefelsäure bildet, ist ohne Zweifel eine Verbindung der Cellulose mit dieser Säure; sie wird aber durch Wasser zersetzt und der ausgewaschene Körper ist frei von Schwefelsäure. Läfst man dagegen die Schwefelsäure eine Stunde lang auf die Baumwolle einwirken, so wird durch Wasser nichts mehr gefällt; es hat sich Holzschwefelsäure gebildet. Aufserdem wurden folgende Stoffe auf gleiche Weise behandelt:

	Spiralfaser von Agave americana	Pflanzenmark von Flieder	
Kohlenstoff	47,65	49,17	49,40
Wasserstoff	6,04	5,97	6,05
Sauerstoff	46,31	44,86	44,55.

	Luftsprößlinge aus jungen Internodien von Phytolacca decandra		Bastfaserzellen von Agave americana		Nach Behandlung mit Essigsäure
Kohlenstoff	46,19	46,57	47,02	46,93	46,32
Wasserstoff	6,04	5,98	6,18	6,05	6,01
Sauerstoff	47,77	47,43	»	»	47,67
	100,00	100,00			100,00.

	Dornen von Circium triacantha	Kork
Kohlenstoff	49,44	65,52
Wasserstoff	5,99	7,97
Sauerstoff	44,67	»
	100,00.	

Diese letzteren Substanzen waren mit Aether, Weingeist und Wasser ausgezogen und bei 130 — 135° C. getrocknet.

Pflanzenschleim.

Mulder*) hat abermals sich mit der Analyse des Pflanzenschleims beschäftigt und sich zur Darstellung der reinen Substanz der von Schmidt**) angegebenen Methode bedient. Er bereitet nämlich eine Auflösung von Schleim in kaltem Wasser, schlägt diese mit Alkohol nieder, indem er zugleich eine verdünnte Säure zusetzt, um die unlöslichen Salze auszuziehen. Der ausgepreſste Schleim wird abermals auf gleiche Weise behandelt. M. giebt an, daſs das Trocknen des Schleims auf Glasplatten nicht nöthig sey. Er wundert sich, daſs Schmidt's Analysen, die mit bei 100° oder 110° — 120° getrockneten Substanzen angestellt wurden, so gut übereinstimmen, und daſs er bei allen 6,1 — 6,3 pC. Wasserstoff fand. Er schlieſst daraus, daſs der Schleim zwischen 100 und 120° nichts an Gewicht verlieren kann. Wie wenig indessen der durch die Analyse gefundene Gehalt an Wasserstoff geeignet ist, darüber zu entscheiden, ergiebt sich aus folgender Betrachtung. Wenn auf 100 Theile

*) Scheik. Onderz. III. Deel. S. 17 und Journal für prakt. Chemie Bd. XXXVII S. 334.

**) Diese Annal. Bd. LI S. 29.

trockenen Schleims noch 2 Thle. (demnach nahe 2 pC.) hygroscopisches Wasser vorhanden sind und die trockene Substanz 6,1 pC. Wasserstoff enthält, so müfste in dem noch feuchten Schleim gefunden werden :

100	Thle.	trockene Substanz	6,10	Thle.	Wasserstoff
2	„	Wasser	0,22	„	„
102	„	feuchte Substanz	6,32	„	„

Demnach in 100 Thln. feuchter Substanz 6,19 Thle. Wasserstoff. Dieser Unterschied von 0,09 pC. Wasserstoff ist aber geringer als die Abweichung in den einzelnen Analysen. Dagegen würde sich ein solcher Wassergehalt leicht an dem geringeren Kohlenstoffgehalt zu erkennen geben; enthält die trockene Substanz 45,0 pC. Kohlenstoff, so würde bei obigem Beispiel in der noch feuchten nur 44,1 pC. gefunden werden.

Da aber ein solcher Unterschied in dem Kohlenstoffgehalt nicht vorkommt, so müssen die Substanzen in einem gleichen Grade der Trockenheit, mochten sie bei 100 oder 120° getrocknet seyn, sich befunden haben. Es ergiebt sich dieses aber auch, wenn es nöthig wäre, noch einen weiteren Beweis dafür zu haben, aus den Versuchen Mulder's selbst. Quittenschleim bei 100° in einem trockenen Luftstrom getrocknet, verlor bei 120° nur 0,4 pC. Wasser; Leinsamenschleim unter gleichen Umständen ebenfalls 0,4 pC.; Traganthschleim von 100 bis 120° 0,8 pC. Solche kleine Verluste lassen sich bei so schwer zu trocknenden Substanzen nur schwierig vermeiden, namentlich wenn man sie nicht in dünnen Schichten anwendet.

Indem Mulder den Schleim bis 170° erhitzte, fand er einen Verlust von 1,67 — 2,31 pC., wobei die Substanz braun oder grau wurde; nach Schmidt beträgt der Verlust, den die bis 170 — 175° erhitzte Substanz erleidet, vorausgesetzt, dafs man diese Temperatur so lange anhält, als noch eine Gewichtsabnahme bemerkt wird, 4,9 — 5,8 pC.

Mulder analysirte den bei 130 — 150° getrockneten

Schleim und stellte dafür die Formel auf : C_{24} H_{19} O_{19}; doch hätte hiernach die Mehrzahl der Analysen einen Verlust an Wasserstoff gegeben, indem er fand : 5,84; 6,03, 6,18, 5,92 und 5,86 pC.; der nach obiger Formel berechnete Wasserstoffgehalt beträgt nämlich (C = 75; H = 12,5) 6,03 pC.

Die Formel Schmidt's für den bei 110° getrockneten Schleim ist : C_{12} H_{10} O_{10}, oder C_{24} H_{20} O_{20}; hiernach hätte derselbe beim Trocknen bis 130 — 150° noch 1 At. Wasser oder 2,8 pC. verloren. In jedem Falle gehört demnach der Schleim, er mag bei 100 oder bei 150° getrocknet seyn, zu den Kohlehydraten, wie Schmidt gefunden, und enthält nicht, wie Mulder früher angegeben, mehr Sauerstoff als nöthig ist, um mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden, und die Analyse der von Schmidt analysirten, bei 100 — 120° getrockneten Substanzen bleibt immer richtig, obwohl sie bei höheren Temperaturen noch einen Gewichtsverlust erleidet.

---

e) Thierchemie.

Analyse der grauen Feldschnecke;

von *Braconnot* *).

Der Verfasser stellte eine Untersuchung über die gemeine graue Feldschnecke an, um einerseits damit eine Lücke in unserer Kenntnifs des Thierreichs auszufüllen, indem die chemischen Untersuchungen sich bisher noch nicht auf die Klasse der Mollusken erstreckt haben, und hoffte andererseits durch Prüfung der Eigenthümlichkeiten dieser Geschöpfe Mittel zu finden, um ihre grofse und schädliche Vermehrung verhindern zu können. Folgendes enthält die Ergebnisse dieser Untersuchung.

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVI p. 313. — Auszug aus Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII S. 496.

1. Die schleimige Materie der Schnecken.

Die Absonderung des Schleimes der Schnecken kann durch sehr vielfache und verschiedene Irritationen des Thieres beschleunigt werden. Die zur Untersuchung dienenden Quantitäten wurden durch Schütteln der Thiere mit Wasser von 40 — 50°, bis dieselben getödtet waren, gewonnen.

Noch bequemer kann man sich diese Materie verschaffen, wenn man die Thiere mit Kalkwasser oder einem durch eine geringe Menge eines Alkali's schwach alkalisch gemachten Wasser schüttelt.

Ist diese Materie in nicht zu viel Wasser aufgelöst, so hat sie das Ansehen einer farblosen zitternden Gallerte. In mehr Wasser gelöst, läfst sie sich zwischen den Fingern zu Fäden ausziehen. Die durch reines warmes Wasser ausgezogene Materie bläut das geröthete Lackmuspapier in Folge eines Gehaltes an Kali, welches stets auf der Oberfläche des Thieres ausgesondert wird und eine nothwendige Bedingung der Schleimabsonderung zu seyn scheint. Diese schleimige Materie geht, wenn man verdünntere Lösungen anwendet, mit durch ein Filter und liefert eine schleimige, durch Gerbsäure und Säuren fällbare Flüssigkeit. Auch Metallsalze fällen diese Flüssigkeit. Hat man diesen Schleim bei einer gelinden Temperatur getrocknet, so schwillt er in Wasser auf, läfst sich zwischen den Fingern zu Fäden ziehen und nimmt seine ursprünglichen Eigenschaften wieder an. Durch Trocknen beim Siedepuncte des Wassers wird diese Substanz verändert, wiewohl der Schleim, wenn man ihn im Wasser zum Sieden bringt, nichts an seiner Durchsichtigkeit verliert. Die trockene Substanz verbrennt mit Flamme und hinterläfst eine bedeutende Quantität Asche, welche aus kohlensaurem Kalk, Chlorkalium, schwefelsaurem Kali und phosphorsaurem Kalk besteht. Bei der trockenen Destillation erhält man kohlensaures Ammoniak und empyreumatische Producte. In

dem Zustande, in welchem die Substanz von den Thieren ausgesondert wird, ist sie in schwach alkalischem Wasser leicht löslich und wird daraus durch Säuren gefällt. Läfst man die Flüssigkeit aber mehrere Tage stehen, so verliert sie ihre schleimige Natur und Säuren fällen daraus nur geringe Flecken. Dieselbe Veränderung erleidet die Materie ohne Behandlung mit Alkali, wird dann wie Eiweifs durch siedendes Wasser coagulirt, was die frische Substanz nicht thut.

Kalkwasser löst den Schleim der Thiere zu einer consistenten, eiweifsartigen Flüssigkeit auf, in welcher derselbe scheinbar nicht verändert ist; allein es läfst sich diese Flüssigkeit nicht mehr filtriren. Metallsalze werden durch diese Lösung gefällt, Kupfersalze und Quecksilbersublimat z. B. ganz vollständig, so dafs dieser Schleim als Gegengift dienen kann.

Die Schnecken selbst, welche in dem alkalischen Wasser gelegen haben, werden, wenn man sie nachher in reines Wasser legt, zuerst durchsichtig, indem sie beträchtlich an Volumen zunehmen, und nach längerer Zeit lösen sie sich zu einer durchsichtigen Gallerte auf, so dafs es scheint, als bedürfe es nur Spuren eines Alkalis, um den ganzen Körper in einen Schleim aufzulösen.

Ein ähnliches Resultat erhält man, wenn man die Schnecken, nachdem man sie zuvor in ein alkalisches Wasser getaucht hat, mit Wasser kocht. Sie lösen sich ebenfalls zu einer klaren, farblosen Gallerte auf, während das Thier beim Kochen in reinem Wasser zusammenschrumpft und der Einwirkung des siedenden Wassers widersteht.

Der Verfasser hält den Schleim für ein dem Mucus ähnliches und den Mollusken eigenthümliches Gebilde.

2. *Limacin.*

Wenn man die Schnecke mit Wasser kocht und abdampft, so erhält man eine extractförmige Masse, welche aus dem vorhin

abgehandelten Mucus und aus Limacin besteht. Um diese beiden Körper zu trennen, bringt man den Rückstand in heifses Wasser und filtrirt mittelst eines bei 100° erhaltenen Filters. Die durchlaufende Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten und läfst eine weifse, undurchsichtige Materie fallen, welche nach dem Trocknen wenig Cohärenz hat und sich wie eine Erde zu Pulver reiben läfst. Im wasserhaltenden Zustande ist dieser Körper bis zu einem gewissen Grade auch in kaltem Wasser löslich. Das Limacin wird von Gerbsäure, Metallsalzen, Quecksilbersublimat, essigsaurem Bleioxyd u. s. w. gefällt. Es ist neutral, löst sich äufserst leicht in einem alkalischen Wasser. Eine geringe Menge einer Säure bewirkt darin einen Niederschlag, der sich in überschüssiger Säure löst.

Durch concentrirte Salzsäure wird diese Substanz nicht wie das Eiweifs blau gefärbt. Dampft man die Salzsäure ab, so erscheint das Limacin wieder mit seinen früheren Eigenschaften. Das Limacin ist in Weingeist löslich; bei der trocknen Destillation liefert es Ammoniak.

Bei Behandlung der Schnecken mit kochendem Weingeist wurde Limacin erhalten, es erscheint nach der ersten Behandlung noch mit einer geringen Menge des Schleims gemengt. Aufserdem enthielt der Auszug das Kalisalz einer organischen Säure, es war aber zu wenig, um näher untersucht werden zu können.

Der Rückstand, welchen der Weingeist nicht löste, scheint mit demjenigen Stoffe, welcher sich freiwillig aus dem Schleime oder aus der Lösung dieses letzteren in Alkalien mit der Zeit bildet, Aehnlichkeit zu haben.

Durch Aether wurde aus dieser Schnecke ein grünes, flüssiges Fett erhalten, welches durch Abkühlung erstarrte und sich verseifen liefs.

Die Knöchelchen, welche in den vordern, am meisten hervorspringenden Körpertheilen der Schnecken sich finden, bestehen wie die Muschelschalen aus kohlensaurem Kalk. Man

kann sie durch Behandeln der Schnecken mit alkalischem Wasser gewinnen, sie bleiben nach Auflösung der Thiere zurück.

Aufserdem untersuchte der Verfasser noch die Asche dieses Thieres; die Bestandtheile sind in nachfolgender Zusammenstellung mit aufgenommen. 100 Theile des Thieres enthalten :

Wasser	84,60
eigenthümlichen Mucus	8,33
in Wasser lösliche, in Weingeist unlösliche Materie	1,18
Limacin	nicht bestimmt
in Wasser und Weingeist lösliche Materie	0,77
grünes, flüssiges Oel	0,15
Kalisalz einer organischen Säure	nicht bestimmt
kohlensaures Kali	0,02
Chlorkalium und Chlornatrium	0,18
schwefelsaures Kali	0,11
kohlensauren Kalk	2,64
phosphorsauren Kalk	0,67
Magnesia	0,23
phosphorsaures Eisen	0,05
Manganoxyd	0,01
Kieselerde	0,01
	98,95.

Aus der merkwürdigen Auflöslichkeit der Thiere in alkalischem Wasser und dem grofsen Reiz, welchen Alkalien auf dieselben ausüben, erklärt sich die äufserst tödtliche Wirkung der verdünntesten Lösungen von Alkalien. Setzt man zu einem Litre Regenwasser einen Tropfen Ammoniak, so sterben die Thiere darin, während sie aus einem Gefäfse mit reinem Regenwasser herauskriechen. Der Verfasser empfiehlt daher, wohlfeile Laugenabfälle mit gelöschtem Kalk zu mengen und als Vertilgungsmittel dieser Thiere anzuwenden.

Schwefelcyangehalt des menschlichen Speichels.

Es ist schon lange bekannt, dafs der menschliche Speichel durch Eisenoxydsalze geröthet wird, aber es konnten sich die verschiedenen Physiologen und Chemiker noch nicht darüber vereinigen, ob die Färbung durch Essigsäure oder Schwefelblausäure bewirkt werde. M. Pettenkofer hat daher diesen Gegenstand nochmals untersucht und dabei unwiderleglich bewiesen, dafs in dem Speichel wirklich geringe Mengen von Schwefelcyan vorkommen.

Der verwendete Speichel war gröfstentheils von ihm selbst gesammelt; durch Tabakrauchen beschleunigte er den Ausflufs desselben. Durch Destillation des mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Speichels erhielt er die flüchtigen Säuren desselben. Die Vorlage enthielt kohlensaures Bleioxyd, um die flüchtigen Säuren sogleich zu binden. Nachdem etwa 24 Grm. Speichel bis auf $^2/_3$ abdestillirt waren, wurde die Vorlage gewechselt. Das kohlensaure Bleioxyd hatte sich durch übergangenen Schwefelwasserstoff geschwärzt; doch enthielt der Speichel kein Schwefelmetall, indem derselbe in Aetzkali gelöstes Bleioxyd nicht im mindesten schwarz fällte. Eine Gegenprobe mit Schwefelcyankalium zeigte, dafs auch dieses bei der Destillation mit Schwefelsäure Bleisalze schwärze, mithin Schwefelwasserstoff entbinde. Das vorgeschlagene Bleioxyd wurde mit Wasser ausgekocht und das Filtrat zur Trockene verdampft. Der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, gab an diesen essigsaures Bleioxyd ab. Der in Weingeist unlösliche Theil des wässerigen Auszugs bestand nur aus Chorblei. Der Speichel enthält daher Salzsäure und Essigsäure. Der in kochendem Wasser unlösliche Theil des Vorgeschlagenen enthielt das überschüssige, kohlensaure Bleioxyd, Schwefelblei und möglicherweise basisches Schwefelcyanblei. Er wurde mit einer schwachen Lauge von kohlensaurem

Natron behandelt, das Filtrat abgedampft und mit Weingeist ausgezogen. Der weingeistige Auszug wurde von Eisenchlorid geröthet, doch schwächer als ein gewöhnlicher, weingeistiger Speichelextract. Dieser Versuch sprach daher schon für die Gegenwart eines Schwefelcyanmetalls, und die Abnahme der Reaction kann füglich durch die leichte Zersetzbarkeit der Schwefelcyanwasserstoffsäure, wofür das Auftreten von Schwefelwasserstoff den triftigsten Beweis abgiebt, erklärt werden.

P. stellte sich hierauf die Aufgabe, die durch Schwefelcyanmetalle in Eisenoxydsalzen bewirkte Röthung von der durch andere Säuren hervorgebrachten sicher zu unterscheiden. Es war hierbei vorzüglich Essigsäure, Ameisensäure und Mekonsäure zu berücksichtigen.

Eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd zum Kochen erhitzt, trübt sich; die Trübung verschwindet beim Erkalten so ziemlich wieder. Enthält dieselbe aber Chlornatrium, Chlorkalium oder Chloranmonium, so entfärbt sich die Lösung und es fällt alles Eisen nieder, ohne sich beim Erkalten wieder zu lösen, selbst nicht bei einem bedeutenden Zusatz von Essigsäure. Eine Eisenoxydlösung, welche durch ein Schwefelcyanmetall roth gefärbt ist, wird dagegen beim Kochen mit Chloralkalimetallen nicht im mindesten entfärbt.

Die Ameisensäure verhält sich ganz ähnlich wie die Essigsäure, nur geht die Fällung des Eisens noch viel leichter und schneller von Statten.

Die durch Mekonsäure bewirkte rothe Färbung der Eisenoxydsalze verschwindet dagegen nicht auf die bei der Essigsäure angegebene Weise.

Zur Unterscheidung von letzterer giebt P. folgende Reaction an. Färbt man Eisenchlorid durch etwas Schwefelcyankalium und bringt zur blutrothen Lösung Ferridcyankalium, so fällt dieses, in der Kälte in kurzer Zeit, beim Erwärmen augenblicklich, Berlinerblau. Die anfänglich rothe Farbe ändert sich

in schmutziges Braun, dann Grün, zuletzt in Blau. Man bemerkt hierbei einen deutlichen Geruch nach Blausäure.

Nach diesen Vorarbeiten beschäftigte sich P. wieder mit der Prüfung des Speichels. Der frische Speichel wurde fast zur Trockene verdampft, mit starkem Weingeist ausgezogen, abermals verdampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Mit dieser neutral reagirenden Lösung wurden die Reactionen vorgenommen.

Ein wenig neutrales Eisenchlorid brachte eine starke Röthung hervor; die geröthete Flüssigkeit trübte sich beim Kochen etwas und setzte einige rostbraune Flocken ab. Die Intensität der rothen Färbung nahm jedoch um nichts ab, auch konnte sie nicht durch Zusatz von Kochsalz oder Salmiak und von neuem Speichelextract und Kochen zum Verschwinden gebracht werden. Hätte die rothe Färbung nur von Essigsäure oder Ameisensäure hergerührt, so müfste sie unter diesen Umständen verschwunden seyn. Die wenigen braunen Flocken, die gefällt wurden, rührten von der Gegenwart von Essigsäure her.

Um nun zu sehen, ob die rothe Färbung wirklich von Schwefelcyan herrührte, wurde die geröthete Lösung mit Ferridcyankalium zusammengebracht, wobei nach kurzer Zeit die Bildung von Berlinerblau erfolgte.

Ein fernerer Theil des Speichelextracts wurde mit chlorsaurem Kali gekocht und zur heifsen Flüssigkeit etwas Salzsäure gebracht. Auf Zusatz von Chlorbarium entstand hierauf ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, was vorher nicht geschah. Mit Bleioxyd in Kali gelöst, gab der Extract keine Schwefelmetalle zu erkennen. Dagegen gab der mit Schwefelsäure gekochte Extract deutliche Spuren von Schwefelwasserstoff.

Hiernach läfst sich mit Bestimmtheit behaupten, dafs im menschlichen Speichel Schwefelcyan an Kalium oder Natrium gebunden vorhanden ist.

Ueber die Respiration der Frösche.

R. F. Marchand*) hat eine zweite Abhandlung über die Respiration der Frösche veröffentlicht. In seiner ersten Abhandlung**) war er zu folgenden Resultaten gelangt: 1) Bei normaler Ernährung nehmen die Thiere mehr Sauerstoff auf, als zur Bildung der ausgehauchten Kohlensäure nothwendig ist. Angenommen, dieser Ueberschufs werde zur Wasserbildung verwendet, so ist das Verhältnifs des Sauerstoffs in der Kohlensäure und dem gebildeten Wasser schwankend zwischen 100 : 18 und 100 : 30. Mittelzahl der Versuche 100 : 25. Die Menge der Kohlensäure richtet sich nach dem Alter und der Gröfse der Thiere, sowie nach der Zeit, seit welcher sie fasten. 100 Grm. des Thieres zeigen einen Kohlenstoffverlust von 0,1285 — 0,0501 Grm.; eine Sauerstoffabsorption von 0,4136 — 0,1735 Grm.

2) Die Respiration ist bei Nacht schwächer, als am Tage; das Verhältnifs während zwölf Tag- und zwölf Nachtstunden ergab sich 100 : 76,3 und

100 : 47,2.

3) Die Temperatur hat einen wesentlichen Einfluss auf die Respiration; sowohl die niedrige, als die hohe, schwächen die Reaction.

4) Bei der Respiration im reinen Sauerstoffgas wird zwar mehr Sauerstoff absorbirt, aber beinahe eben so viel Kohlensäure gebildet, als in der atmosphärischen Luft.

5) Bei der Respiration im reinen Wasserstoffgase athmen die Thiere auch Kohlensäure aus, doch nicht so viel wie Andere fanden.

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXXVII S. 1.

**) Diese Annal. Bd. LII S. 426.

6) Die im Blut enthaltene Kohlensäure wird durch anhaltendes Verweilen des Thieres im Vacuum ausgeschieden; die Menge derselben im Blute *eines* Thieres beträgt 16 — 18 Milligramme.

7) Die Kohlensäuremenge steigert sich bei der Respiration im abgeschlossenen Raum.

8) Die fastenden Thiere absorbiren fortschreitend weniger Sauerstoff und hauchen weniger Kohlensäure aus.

Respiration der fastenden Thiere. — Bei Fröschen, denen alle Nahrung entzogen war, fand Chossat*) als längste Lebensdauer fünfzehn Monate, kürzeste sechs Monate, mittlere neun. Den ganzen Körperverlust fand er zu 0,59 als Maximum, 0,33 als Minimum, Mittel 0,41. Dabei schritt der tägliche Verlust ziemlich gleichmäfsig fort.

Die Beobachtungen Marchand's weichen theilweise davon ab, wozu vielleicht die Art und Weise der Aufbewahrung etwas beitrug; M's Frösche hatten stets so viel Wasser, dafs sie schwammen.

Die Versuche wurden in drei Sectionen, zu je vier Thieren angestellt:

	Grm.
1) Anfangsgewicht	466
nach 30 Tagen	405
„ 68 „	346
„ 38 „	320.
2) Anfangsgewicht	314
nach 30 Tagen	286
„ 15 „	273
„ 90 „	233
„ 45 „	212.

*) Annal. de Sciences naturelles en 1843 T. XX p. 54, 182 und 293.

	Grm.
3) Anfangsgewicht	467
nach 30 Tagen	389
» 100 »	230

Vor der Wägung wurden die Thiere durch Drücken auf den Leib zum Ausgeben des Harns gezwungen.

Der Gesammtverlust in den 136 Tagen der ersten Reihe beträgt 146 Grm.; auf jeden Tag 1,07 Grm. Dieser vertheilt sich aber durchaus nicht gleichmäfsig; denn in den ersten dreifsig Tagen hätte er dann nur 32 Grm. betragen dürfen, er betrug aber 61 Grm. etc.

Bei der zweiten Reihe trat in 180 Tagen ein Verlust von 102 Grm. ein, ein täglicher von 0,57; aber auch hierbei war er in der ersten Zeit weit stärker als in der folgenden; dasselbe Resultat ergiebt sich aus der dritten Reihe.

Eine andere Frage ist, ob der tägliche Körperverlust eine constante Aliquote des jedesmaligen Körpergewichts sey? Diese zu beantworten ist M. für jetzt aufser Stande; doch scheint diefs bei Thieren, die so lange fasten können und welche so sehr durch den Hunger verändert werden, nicht wahrscheinlich.

In einer folgenden Versuchsreihe mit fastenden Thieren wurde eine beträchtliche Abnahme der Respiration wahrgenommen, namentlich sank die Menge des Sauerstoffs der zur Oxydation des Wasserstoffs diente. Frösche, die sechs Monate lang gefastet hatten, absorbirten in 24 Stunden 0,027 Grm. Sauerstoff für ein Thier, oder 0,046 Grm. für 100 Grm. Frösche. Dabei verbrannte ein Frosch 0,0083 Grm. Kohlenstoff. Die Beschaffenheit des Bluts der fast verhungerten Thiere schien von der normalen nicht abzuweichen.

Ueber die Respiration bei Tag und bei Nacht stellte M. einige seine früheren ergänzende Versuche an.

Wurden die Thiere am Morgen in den Apparat gebracht, so dafs sie den Tag über darin verweilten und am Abende die Kohlensäure bestimmt; blieben sie ferner die folgende Nacht

darin, demnach 24 Stunden ununterbrochen, so ergab ein Versuch mit fünf Thieren von 604,195 Grm. Gewicht:

Kohlensäure am Tage 0,5885 Grm.
„ in der Nacht 0,4980 „

oder wie 100 : 83,7.

Wurden die Thiere dagegen am Abende in den Apparat gebracht, so dafs sie die Nacht über frisch und am folgenden Tage durch die längere Dauer des Abschlusses etwas ermattet waren, so bildeten sie während zwölf Nachtstunden 0,5601 Grm. Kohlensäure und während der folgenden zwölf Tagestunden 0,4015 Grm. oder im Verhältnifs = 100 : 71,7 von Nacht zu Tag.

Es scheint demnach die in den früheren Versuchen in der Nacht beobachtete geringere Respiration nur davon herzurühren, dafs die Thiere am Tag in den Apparat gebracht wurden, worin sie aber bald ermatten.

Bei der *Respiration im abgeschlossenen Raume* zeigte sich stets eine verhältnifsmäfsig gröfsere Kohlensäurebildung, als in frischer Luft. In zwei Versuchen, wobei in I die Luft fortwährend gewechselt, in II aber von Zeit zu Zeit ein Luftstrom zugeführt wurde, ergaben fünf Frösche in 24 Stunden:

	I.	II.
Ausgeathmete Kohlensäure	1,0865	1,9535
Darin enthaltene Kohle . .	0,2964	0,5328
Abgedunstetes Wasser . .	0,7545	0,3275
Aufgenommener Sauerstoff	0,946	1,926.

Bei dem Aufenthalt in selten erneuerter Luft war daher die Kohlensäurebildung und die Sauerstoffabsorption aufserordentlich gestiegen:

I. O in CO_2 und O in HO = 100 : 18,48
II. O in CO_2 und O in HO = 100 : 35,50

Auch dieses Verhältnifs ist demnach ein wesentlich anderes geworden.

f) Analytische Beiträge.

Aschenanalysen.

Knop *) hat eine Zusammenstellung der bis jetzt veröffentlichten Analysen der unorganischen Bestandtheile der Vegetabilien gegeben. Die Methode der Aschenanalysen im Giefsener Laboratorium ist von Will und Fresenius **) ausführlich beschrieben worden. Erdmann verbrennt die Vegetabilien in einer Muffel, welche ein in den Schornstein führendes Rohr hat und welche während des Verbrennens mit einem lose angelegten Thondeckel verschlossen ist. Die Pflanzentheile werden auf viereckigen, porcellanenen oder thönernen Kapseln aufgestellt und die Muffel in Dunkelrothglühen gebracht. In vier bis fünf Stunden erhält man eine gewöhnlich ganz weifse Asche.

Das jetzt von Erdmann ***) beschriebene Verfahren der Analyse ist aus der früher von ihm beschriebenen Methode und der von Will und Fresenius zusammengesetzt. Die Asche wird in Salzsäure gelöst, die Lösung vom eingemengten Sande abfiltrirt und zur Trockene verdampft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgelöst und die Lösung von der vielleicht zurückgebliebenen Kieselsäure getrennt. Die filtrirte Lösung wird mit Ammoniak versetzt, wodurch die phosphorsauren Salze des Eisenoxyds, der Kalkerde und der Talkerde so vollkommen ausgefällt werden, dafs nur unwägbare Spuren von Kalk und Magnesia in der Lösung zurückbleiben. Der Niederschlag wird mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, die davon abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockene abgedampft und der Rückstand, welcher die phosphorsauren Alkalien enthält, geglüht, bis alle Salmiakdämpfe verschwunden sind. Werden die phosphorsauren Erden nach

*) Journ. für pract. Chemie Bd. XXXVIII S. 14.

**) Diese Annal. Bd. LV S. 353.

***) Journ. für pract. Chem. Bd. XXXIX S. 276.

dem Trocknen ebenfalls geglüht und gewogen und das Gewicht zu denen des Sandes und der Kieselerde, sowie der phosphorsauren Erden hinzugerechnet, so findet man gewöhnlich, dafs das Gesammtgewicht gröfser ist, als das der angewandten Asche. Dieser Ueberschufs rührt daher, dafs beim Eindampfen der dreibasisch- und zweibasisch-phosphorsauren Alkalien auf Kosten derselben und der Salzsäure Chlorkalium entsteht, während die Phosphorsäure zweibasische oder einbasische Salze bildet. Bestimmt man die Menge des von den Alkalisalzen aufgenommenen Chlors und rechnet an seine Stelle die demselben äquivalente Menge Sauerstoff, so mufs das ursprüngliche Gewicht der Asche wieder erhalten werden.

Das Gewicht der phosphorsauren Erden wechselt bei der gleichen Asche, je nach der Concentration der Lösung, dem gröfseren oder geringeren Ammoniakzusatze u. s. w., indem die Erden bald mehr bald weniger Phosphorsäure aufnehmen. So gab Rübsamenasche von 65,6 — 67,6 pC. phosphorsaure Erden.

Der Niederschlag der phosphorsauren Erden wird endlich, ohne dafs man ihn zuvor zu trocknen braucht, in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak und sodann mit sehr viel überschüssiger Essigsäure versetzt, um das phosphorsaure Eisenoxyd zu erhalten. Aus der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit wird der Kalk durch Oxalsäure, die Talkerde durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt. Die phosphorsauren Alkalisalze werden in Wasser gelöst, die Lösung mit überschüssigem essigsaurem Bleioxyd versetzt, um die Phosphorsäure und Schwefelsäure zu entfernen, die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, um das überschüssige Bleioxyd auszufällen und die völlig bleifreie Lösung endlich mit Salzsäure versetzt, zur Trockene verdampft und der aus alkalischen Chlorüren bestehende Rückstand geglüht und gewogen. Enthielte derselbe neben Chlorkalium noch Chlornatrium, so werden diese auf die bekannte Weise mit Chlorplatin getrennt.

Ein Uebelstand bei dieser Methode ist das erforderliche zweimalige Abdampfen der Flüssigkeit. Aus einer Flüssigkeit aber, welche Ammoniaksalze enthält, wird die Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd nur sehr unvollständig gefällt; deshalb ist dieses Abdampfen durchaus nöthig. Erdmann bedient sich hierzu, da das Wägen des Rückstandes nicht nöthig ist, einer sehr geräumigen Platinschale, worin die Operation bei Gegenwart von viel Salmiak sehr leicht ohne Verlust auszuführen ist. Die Bestimmung des Schwefelsäure- und Chlorgehalts der Asche geschieht mit besonderen Mengen derselben. Die Menge der Phosphorsäure ergiebt sich aus dem Verlust.

Bei den nach dieser Methode ausgeführten Analysen konnte in keiner Pflanzenasche Natron aufgefunden werden. Wo sich Differenzen zwischen dem aus den Chloralkalien und dem aus dem Platindoppelsalze berechneten Kaligehalt ergaben, waren dieselben so gering, dafs sie der Unvollkommenheit der Methode zugeschrieben werden mufsten, indem die directe Nachweisung von Natron in keinem Falle gelang.

2,7265 Grm. Rübsamenasche (nach Abrechnung des Sandes), gaben nach dieser Methode 1,0465 Grm. alkalische Chlorüre. Diese lieferten mit Platinchlorid 3,195 Grm. Chlorplatinkalium = 22,6 pC. Kali. Die Differenz zwischen dem Gewichte des alkalischen Chlorürs und dem aus dem Platinsalz berechneten Chlorkalium = 0,070 Grm. würde als Natron = 2,1 pC. zu berechnen seyn. Indessen fanden sich beim Abdampfen der von dem Platindoppelsalze abfiltrirten weingeistigen Flüssigkeit deutliche Spuren von zurückgebliebenem Kalisalz; es konnte also die Menge des in der Asche zurückgebliebenen Natrons in keinem Falle 2 pC. erreichen. Direct konnte Natron nicht nachgewiesen werden.

Dieselbe Asche wurde nach der Methode von Fresenius und Will behandelt, nämlich durch Fällen mit Barytwasser und

Entfernen des Baryts durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak. Sie gab 22,9 pC. Kali und über 5 pC. Natron.

Die vom Kaliumplatinchlorid hierbei abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salmiak versetzt, das Filtrat abgedampft, der Rückstand geglüht und mit wenig Wasser übergossen. Aus der vom Platin getrennten Lösung schieden sich beim Verdunsten Krystalle aus, die sich sehr leicht nach ihrer Form und Reaction als Chlorbarium ergaben; von Chlornatrium konnte keine Spur gefunden werden. Weitere Versuche ergaben, dafs es auf keine Weise möglich sey, den Baryt aus seiner salzsauren Lösung vollständig durch kohlensaures Ammoniak zu fällen. Eine Lösung von Chloramnonium löst nämlich, wie Vogel nachgewiesen hat, kohlensauren Baryt in nicht unbedeutender Menge auf.

Zur Bestimmung des Schwefelgehalts der Pflanzen genügt es nicht, die in der Asche enthaltene Schwefelsäuremenge zu bestimmen. Wie beträchtlich der Unterschied der beiden Mengen seyn kann, zeigt folgendes Beispiel.

12,23 Grm. bei 100° C. getrockneter Rübsamen gab beim Verbrennen in der Muffel 0,500 Grm. Asche, die nach dem Glühen mit Salpetersäure 0,493 Grm. wog = 4,03 pC. Diese enthielt 7,3 pC. Schwefelsäure (nach Abzug des Sandes), demnach der sandfreie Samen 0,29 pC. Schwefelsäure.

Bei der Bestimmung des Schwefels durch Verbrennen mit Salpeter unter Zusatz von kohlensaurem Natron und Chlornatrium wurden aus dem trockenen Rübsamen erhalten 1,75 pC. Schwefelsäure = 0,70 pC. Schwefel.

Zweckmäfsiger geschieht die Bestimmung des Schwefels durch Sieden des nach dem Trocknen zerriebenen Samens mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali. Die Samen zertheilen sich hierbei zu einer feinen, breiartigen Masse, welche sich leicht abfiltriren läfst und nach dem Auswaschen mit Salpeter verbrannt keine Spur von Schwefelsäure zu erkennen giebt. Der ganze Schwefelgehalt findet sich in der

filtrirten Lösung als Schwefelsäure und wird durch Chlorbarium ausgefällt. Folgende Versuche wurden hiernach unter Erdmann's Leitung angestellt :

	pC. Schwefel	
Rübsamen	0,66	(Wenck)
„ aus Leipzig	0,68—0,72	(Wagner)
Schwarzer Senf	1,12—1,36	(Wagner)
„ „	1,16—1,08	(Röfsler)
Weiser Senf	1,14	(Wagner)
„ „	0,98	(Röfsler)
Wiesenklee	0,122	(Wenck)
Weifser Klee (Trifolium repens) .	0,081	(Wenck)
Erbsen	0,089—0,107	(Wagner)
Andere Erbsensorten	0,147—1,08	(Wagner)
Weifse Bohnen (Phascolus vulgaris)	0,04	(Wenck)
Linsen	0,11	(Wenck)
Dotter (Camelina sativa)	0,23—0,27	(Schnetger).

Alle diese Samen waren bei 100° C. getrocknet.

Knop hat aufser den schon in diesen Annalen Bd. LIV, LVI und LVII enthaltenen Analysen noch folgende, nach Erdmann's Methode ausgeführte erwähnt :

	Haferkörner Knop u. Schnedermann		*Roggenkörner* Geradewohl
Kali	13,6		30,36
Natron . . .	»		»
Kalk . . .	1,3		3,06
Magnesia . .	8,6		11,33
Eisenoxyd .	1,0		3,06
Phosphorsäure	16,5		45,39
Schwefelsäure	1,0		»
Kieselsäure .	46,4		4,29
Kohle . . .	0,8	Thonerde	2,08
Sand . . .	4,5		
Kohlensäure .	6,2		

Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile in organischen Substanzen.

H. Rose*) schlägt folgende Methode der Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile in einer organischen Substanz vor, die ihm zweckmäfsiger, wenigstens rationeller als die gewöhnlichen Methoden der Einäscherung scheint.

Man verkohlt die organische Substanz bei sehr gelinder Rothglühhitze, so dafs nach dem Erkalten das Wasser, womit die verkohlte Masse behandelt wird, sich nicht gelblich oder bräunlich färbt. Bei dieser Temperatur, welche in der behandelten Substanz durch die Verflüchtigung so vieler Stoffe niedriger ist, als man vielleicht aus der angewandten Erhitzung schliefsen mag, werden weder die alkalischen Chlormetalle verflüchtigt, noch kann aus ihnen das Chlor als Chlorwasserstoff durch saure phosphorsaure Salze verjagt werden. Die phosphorsauren Alkalien und Erden können nicht Kohlensäure aus den in der organischen Substanz vorhandenen, oder durch die Verkohlung gebildeten kohlensauren Alkalien austreiben, eben so wenig kann Phosphorsäure aus ihren Verbindungen durch Kieselsäure verjagt, durch Kohle reducirt und als Phosphor verflüchtigt werden.

Die Verkohlung geschieht entweder in einem geräumigen bedeckten Platintiegel, oder bei gröfseren Mengen in einem Thontiegel, besonders wenn kein Schmelzen Statt findet. Wenn man keinen bedeutenden empyreumatischen Geruch mehr bemerkt, hört man mit der Erhitzung auf und behandelt die erkaltete Masse mit Wasser.

Man läfst das Wasser einige Zeit in Berührung mit der verkohlten Substanz und befördert durch Erhitzung die Auflösung der auflöslichen Salze. Das Ausstüfsen erfordert sehr viel Zeit

*) Poggend. Annal. Bd. LXX S. 452.

und viel heifses Wasser. Wenn aber die Untersuchung nicht den höchsten Grad der Genauigkeit erreichen soll, so unterbricht man das Aussüfsen, wenn mehrere Tropfen des Waschwassers nur einen fast nicht sichtbaren Rückstand beim Abdampfen auf Platinblech hinterlassen. Dieser Punkt ist nach nicht sehr langer Zeit erreicht.

In dem wässerigen Auszuge befinden sich die alkalischen Salze. Die alkalischen Chlormetalle sind als solche in der organischen Substanz vor der Verkohlung enthalten gewesen, ebenso, wenigstens zum Theil, die schwefelsauren, wie die phosphorsauren Alkalien. Findet man, wie in den häufigsten Fällen, kohlensaures Alkali in dem wässerigen Auszuge der verkohlten Masse, so präexistirte dieses entweder in der organischen Substanz, oder das Alkali war in derselben an eine organische Säure, oder an einen anderen organischen Körper gebunden, der gegen Alkali die Rolle einer Säure spielt.

Ist in der organischen Substanz schwefelsaure Kalkerde vorhanden gewesen, so ist dieselbe durch Gegenwart einer hinreichenden Menge von kohlensauren Alkalien in der verkohlten Masse bei der Behandlung derselben mit Wasser in schwefelsaures Alkali und in kohlensaure Kalkerde verwandelt worden. Ebenso ist bei Gegenwart von phosphorsaurer Kalkerde in der verkohlten Masse durch die kohlensauren Alkalien derselben eine gewisse Menge von phosphorsauren Alkalien in dem wässerigen Auszuge gebildet worden. Kohlensaures Alkali und phosphorsaure Kalkerde zersetzen sich selbst durch's Schmelzen bei sehr erhöhten Temperaturen nicht vollständig. Ebenso ist die vollständige Zerlegung bei Gegenwart von viel Wasser nur unvollständig, und man erhält in dem wässerigen Auszuge um so mehr phosphorsaures Alkali, je concentrirter die Auflösung ist, je mehr kohlensaures Alkali sich darin findet und je länger die Digestion der verkohlten Masse bei erhöhter Temperatur Statt gefunden hat.

Man wird indessen schwefelsaures und phosphorsaures Alkali in weit geringerer Menge in dem wässerigen Auszuge der verkohlten Masse finden, als man es aus den bisher bekannten Aschenanalysen vermuthen sollte. Oft sind beide, und namentlich letzteres nur vorhanden, wenn bei der Verkohlung eine zu starke Hitze angewandt worden ist.

Die genaue Untersuchung der Salze in diesem wässerigen Auszug ist mit keinen grofsen Schwierigkeiten verbunden. Nur durch einen Umstand wird sie etwas schwieriger. Kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde und Talkerde sind oft in den Auflösungen neutraler alkalischer Salze in einem nicht ganz unbedeutenden Mafse auflöslich, namentlich in kohlensauren und phosphorsauren Alkalien. Durch die Länge der Zeit setzen sie sich aus den Auflösungen ab, besonders nach dem Erhitzen. Wenn man daher den wässerigen Auszug abdampft, so pflegt er sich etwas zu trüben und geringe Mengen von unlöslichen Erdsalzen fallen zu lassen. Man mufs ihn daher beinahe bis zur Trocknifs abdampfen, mit Wasser verdünnen und die Auflösung längere Zeit stehen lassen. Wenn sich die Erdsalze abgesetzt haben, so wird filtrirt, die filtrirte Auflösung zur Trocknifs abgedampft und dem Gewichte nach bestimmt.

Bei Abwesenheit von phosphorsauren und schwefelsauren (?) Alkalien ist die Untersuchung sehr leicht. Man bestimmt in einem passenden Apparate die Menge der Kohlensäure durch Zersetzung mit Salpetersäure, und darauf die des Chlors durch Silberlösung, und kann nach Fortschaffung des Silberoxyds durch Salzsäure und Concentrirung der Flüssigkeit, durch Platinchlorid das Kali vom Natron scheiden.

Bei Anwesenheit von schwefelsauren und phosphorsauren Alkalien ist es besser, die Menge der alkalischen Salze zu theilen und in der einen Hälfte blofs die Menge des Chlors und der Alkalien zu bestimmen, in der anderen dagegen die Menge der Kohlensäure durch Zersetzung mit Salzsäure, die der

Schwefelsäure durch ein Barytsalz und nach Fortschaffen der Baryterde vermittelst Schwefelsäure und Uebersättigung mit Ammoniak die Menge der Phosphorsäure, vermittelst der Auflösung eines Talkerdesalzes, das mit Chlorammonium versetzt worden ist.

Die mit Wasser erschöpfte verkohlte Masse wird längere Zeit mit Salzsäure digerirt und erhitzt, und darauf mit Wasser ausgesüfst. Diese Aussüfsung erfordert weit mehr Zeit und Wasser, als die Behandlung der verkohlten Masse mit Wasser, und wollte man das Auswaschen so lange fortsetzen, bis einige Tropfen des Waschwassers keine Opalisirung mit einer Silberoxydlösung hervorbringen, so würde man bei einigermafsen grofsen Mengen viele Monate darauf verwenden müssen. Man süfst daher nur so lange aus, bis eine bedeutende Menge des Waschwassers mit Ammoniak versetzt, keine Spur einer Fällung zeigt. Dieses Auswaschen erfordert bei Anwendung von heifsem Wasser nicht sehr viel Zeit.

Die saure Auflösung enthält die phosphorsauren Erdsalze, welche als solche in der organischen Substanz vorhanden waren, sowie das Eisenoxyd. Man fällt sie durch Ammoniak, und nachdem man die Menge des Niederschlags dem Gewichte nach bestimmt hat, trennt man in demselben die Basen von der Phosphorsäure.

Nach Abscheidung der phosphorsauren Erdsalze vermittelst Ammoniak, ist eine kleine Menge derselben in der abfiltrirten Flüssigkeit durch die Gegenwart des Chlorammoniums aufgelöst geblieben. Setzt man daher zu dieser oxalsaures Ammoniak, so erhält man einen Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde. Aber die Menge desselben ist gewöhnlich gröfser, als sie der durch Chlorammonium aufgelösten phosphorsauren Kalkerde entspricht. Ein Theil der Kalkerde ist also als kohlensaure Kalkerde in der verkohlten Masse enthalten gewesen.

In der von der oxalsauren Kalkerde getrennten Flüssigkeit findet man durch Zusatz einer Auflösung von phosphorsaurem Natron die Gegenwart von etwas Magnesia.

Die aus dem wässerigen Auszuge abgeschiedenen unlöslichen Erdsalze können gemeinschaftlich mit den in dem sauren Auszug der verkohlten Masse enthaltenen untersucht werden.

Die durch Wasser und Salzsäure ausgezogene Kohle liefert durch vollständige Verbrennung noch eine sehr grofse Menge von Asche, auch wenn die organischen Substanzen keine Kieselsäure oder nur Spuren davon enthalten.

Rose bedient sich zu ihrer Verbrennung einer Methode, mit deren Erfolg er zufrieden ist. Seit längerer Zeit wendet er schon bei Reductionen mittelst Wasserstoffgas nicht mehr sogenannte Kugelröhren an, sondern legt die zu reducirende Substanz in einen Porcellan- oder Platintiegel, welcher mit einem Platindeckel versehen ist, der in der Mitte ein Loch hat, durch welches eine gekrümmte silberne Röhre geht, die eine Länge von ungefähr 8 Zoll haben mufs, und durch die der getrocknete Wasserstoff in den Tiegel geleitet wird.

Das Gas entweicht während des Glühens des Tiegels zwischen Deckel und Tiegel. Dieser Apparat kann mit vielem Vortheil zur Verbrennung der verkohlten Masse angewandt werden, wenn durch das Rohr ein Strom von Sauerstoffgas in den Tiegel geleitet wird. Man füllt den Tiegel mit der verkohlten Masse bis zur Hälfte und erhitzt ihn über der Spirituslampe. Man legt von Zeit zu Zeit neue Kohle in den Tiegel und kann die erhaltene Asche mit einer grofsen Genauigkeit wägen.

Geschieht die Verbrennung in einem Platintiegel, so wird derselbe bisweilen etwas angegriffen. Ein silberner Tiegel kann durch die Hitze der Verbrennung in eine anfangende Schmelzung kommen. Am besten ist es, einen Porcellantiegel anzuwenden, der weit weniger als Glas angegriffen wird.

Das Gewicht der erhaltenen Asche hinzugefügt zu dem des abgedampften wässerigen Auszugs und dem der unlöslichen Erdsalze, welche durch die Chlorwasserstoffsäure aufgelöst

worden sind, geben die richtige Menge der feuerbeständigen Bestandtheile der angewandten organischen Substanz.

Die erhaltene Asche besteht, namentlich bei vegetabilischen Substanzen, aus ähnlichen Bestandtheilen, wie die sind, welche man in den wässerigen, wie in den sauren Auszügen der verkohlten Masse gefunden hat. Der Eisengehalt des Blutes ist fast vollständig in dieser Asche enthalten; man findet nur ungefähr den zehnten Theil davon in dem sauren Auszug der verkohlten Masse.

R. hält es für am wahrscheinlichsten, dafs die entstandene Kohle solche Höhlungen bildet, dafs die davon umschlossenen unorganischen Salze gegen die Auflösungsmittel geschützt werden. Die Blutkügelchen, die Hefenzellen, oder die Zellen der Pflanzen, bilden nach der Verkohlung vielleicht äufserst kleine Bläschen, mit so kleinen Oeffnungen, dafs keine Flüssigkeit in dieselbe dringen kann. Die verkohlte Masse von Hefe wurde, nachdem sie mit Salzsäure und Wasser sorgfältig ausgezogen worden war, auf der Agatplatte auf's feinste zerrieben. Die beiden Auflösungsmittel zogen darauf nur unabwägbare Spuren von feuerbeständigen Bestandtheilen aus, und durch Verbrennung der Kohle zeigte sich noch dieselbe bedeutende Aschenmenge. Man kann indessen immer noch annehmen, dafs die äufserst kleinen Bläschen beim Zerreiben nicht zerstört und zerrissen wurden.

Asche des gesunden und brandigen Weizens.

A. Petzhold*) hat die Quantität der Asche in 100 Theilen lufttrockener Substanz gefunden:

*) Journal für prakt. Chemie Bd. XXXVIII S. 46.

Gesundes Stroh.	Brandiges Stroh.	Gesunde Körner.	Brandige Körner.
5,275	3,220	1,900	2,800.

100 Theile Asche nach Abzug der Kohle und des Sandes enthalten: –

	Strohasche		Körnerasche	
	gesund	brandig	gesund	brandig
Kali	15,48	15,03	25,81	26,69
Natron	3,13	5,51	2,68	7,19
Kalk	3,50	2,32	1,49	3,83
Magnesia	Spuren	Spuren	12,18	11,65
Eisenoxyd und Mangan	0,34	0,32	0,15	0,05
Chlor	0,04	Spuren	Spuren	Spuren
Schwefelsäure	0,94	0,50	0,04	0,31
Phosphorsäure . . .	4,08	10,39	57,31	50,00
Kieselsäure	72,43	65,92	0,33	0,26.

Analyse des Schiefspulvers.

R. F. Marchand*) hat eine sehr ausgedehnte Abhandlung über die Analyse des Schiefspulvers publicirt, der wir folgendes entnehmen.

Zur *Bestimmung des Wassergehalts* hing er einen mit Pulver gefüllten Tiegel in einer weithalsigen, verschlossenen Flasche auf, deren Boden mit concentrirter Schwefelsäure übergossen war. Das zu allen folgenden Analysen verwandte Pulver (käufliches, sogenanntes Berner Jagdpulver) verlor darin 1,13 bis 1,10 pC. Feuchtigkeit.

Bestimmung des Salpeters. — Nachdem M. versucht hatte durch Befeuchten des Pulvers mit Schwefelsäure und nachheriges

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXXVIII S. 193.

Erhitzen, oder durch Mischen mit Salmiak, Glühen und Verwandeln des Rückstandes in schwefelsaures Salz, den Salpetergehalt zu ermitteln, blieb er bei folgenden zwei Methoden stehen. 1) Auslaugen des Salpeters mit Wasser. Man übergiefst das unzerriebene Pulver in einem Becherglase mit heifsem Wasser und rührt häufig um. Diese Operation wird nochmals wiederholt und hierauf der Rückstand auf ein getrocknetes und gewogenes Filter gebracht und auf demselben vollständig ausgesüfst. Die filtrirte Lösung wird am besten im Wasserbade eingedampft, der zurückbleibende Salpeter geschmolzen. M. gebraucht hierbei Schalen von 60 Grm. Gewicht, die 3½ Zoll breit und ¾ Zoll tief sind.

Der auf dem Filter gesammelte Rückstand wird zur Controlle in die Trockenflasche gebracht und nach einigen Tagen gewogen.

Bei einem hiernach ausgeführten Versuche wurde erhalten:

79,06 pC. Salpeter und
21,03 » Schwefel und Kohle.

Die Operation des Auslaugens kann sehr abgekürzt werden, wenn man das Pulver in einen Deplacirungsapparat bringt, der die Form einer gewöhnlichen Chlorcalciumröhre hat, 7 — 8 Zoll lang und ¾ Zoll breit ist, und deren Kugel mit etwas Asbest verstopft ist. Das andere Ende ist mittelst eines Korks geschlossen, durch den eine 3 Fufs lange Röhre geht, die man mit Wasser anfüllt.

Auch durch Bestimmung des Stickstoffs im Schiefspulver läfst sich der Salpetergehalt ermitteln. M. wandte hierbei das von ihm und Erdmann*) beschriebene Verfahren an und überzeugte sich vorher durch Bestimmung des Stickstoffgehalts des Salpeters von ihrer Brauchbarkeit.

Das fein zerriebene, vorher gewogene Pulver wird mit

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXXVII S. 146.

feinem Kupferoxyd innig gemischt und hierauf in das Verbrennungsrohr gebracht, das hinten mit kohlensaurem Bleioxyd, dann mit Kupferoxyd gefüllt ist. Vor dasselbe bringt man Kupferoxyd und metallisches Kupfer. Das Verfahren ist demnach ganz dasselbe, wie es von Dumas eingeführt wurde. Das trockene Pulver ergab so einen Salpetergehalt von 79,2 — 79,3 pC.

Bestimmung des Schwefels. — Dieselbe geschieht am besten in der Form von schwefelsaurem Baryt. Eine Mischung von 1 Thl. salpetersaurem und 3 Thle. kohlensaurem Baryt wird mit dem zwölften Theil von Pulver innig gemischt, in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre erhitzt. Vor die Mischung wird eine 3 — 4 Zoll lange Schichte der Barytsalze gebracht und im Verbrennungsofen das Ganze von vornen nach hinten geglüht. Das Gemenge schmilzt nicht und läfst sich leicht aus der Röhre bringen. Dieselbe wird mit verdünnter Salzsäure ausgespült und darin die geglühte Masse gelöst. Die Flüssigkeit wird im Becherglase mehrere Stunden lang bei nahe 100° erhalten und der gebildete schwefelsaure Baryt hierauf abfiltrirt. Das trockene Pulver gab hierbei 9,82 pC. Schwefel. Doch werden auch die sandigen Beimengungen des Pulvers (0,5 pC.) als schwefelsaurer Baryt mitberechnet, wodurch der Schwefelgehalt etwas zu hoch ausfällt.

Ganz ähnlich ist die Methode Gay-Lussac's, da indessen hierbei die Verbrennung im Tiegel ausgeführt wird, so ist ein unbedeutender Verlust unvermeidlich. Es wird das Pulver innig gemischt mit der gleichen Menge Salpeter, kohlensaurem Natron und der vierfachen Menge Kochsalz. Das Gemenge wird im Platintiegel weifs gebrannt. Bei der Lösung in Salzsäure bleibt eine kleine Menge Sand zurück. Das trockene Pulver gab hiernach 9,52 pC. Schwefel.

Da hierbei etwas Schwefel unverbrannt entweicht, so wurde die Operation in einer Glasröhre vorgenommen und dabei 9,76 pC. Schwefel erhalten.

Aufser der Bestimmung des Schwefels auf trockenem Wege, läfst sich derselbe auch mit Sicherheit auf nassem Wege ermitteln.

In einem Glaskolben werden 2 — 3 Grm. Pulver mit concentrirter Salpetersäure übergossen und etwa 1 — 2 Decigramm chlorsaures Kali hinzugefügt. Die Masse wird in schwachem Sieden erhalten. Man fügt von Zeit zu Zeit die gleiche Menge chlorsaures Kali zu und erhält dadurch nach längerer Zeit eine farblose Flüssigkeit, welche mit vielem Wasser versetzt und heifs mit Chlorbarium gefällt wird. Es wurde hierbei aus dem trockenen Pulver erhalten : 9,72 und 9,84 pC. Schwefel.

Nimmt man die Reaction in einer Retorte vor, so findet man in der destillirten Flüssigkeit eine kleine Menge von Schwefelsäure (6 Milligr. schwefelsaurer Baryt bei 5 Grm. Pulver), weshalb es räthlich ist, die Destillation in einer tubulirten Retorte vorzunehmen und das Destillat mit dem Inhalt der Retorte zu vereinigen.

Trennung des Schwefels von der Kohle. — Man kann hierzu die von Wöhler angewandte Methode benutzen, nach der eine ungewogene Menge der Mischung von Schwefel und Kohle möglichst trocken in eine gewogene Kugelröhre gebracht wird, deren Röhre mit metallischem Kupfer angefüllt ist. Beim Erhitzen in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas treibt man den Schwefel in das Kupfer, wägt dann die Röhre, sowie nach dem Ausschütten die rückbleibende Kohle. Man erhält hierdurch die relative Menge des Schwefels und der Kohle.

Die Hitze, die man anwenden mufs, um die Kohle völlig von Schwefel zu befreien, ist indessen meist gröfser als die, bei der die Kohle dargestellt wurde. Man bemerkt daher während des Abtreibens des Schwefels einen starken Geruch nach Holzsäure; Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen neben Wasser und anderen Stoffen.

M. fand nach dieser Methode bei langem aber schwachem Glühen auf 100 Theile Schwefel 119 Theile Kohle, doch ist jedenfalls etwas zu wenig Kohle erhalten worden. Bei heftigem Glühen mittelst der Berzelius'schen Lampe auf 100 Theile Schwefel 109 Theile Kohle.

Anstatt die Kohle durch Abdestilliren von Schwefel zu befreien, kann man auch letzteren durch Auflösungsmittel wegschaffen. M. wandte Schwefelkohlenstoff hierzu an. Nach dem Erschöpfen des Pulvers mit Wasser in der Extractionsröhre, wird es mit absolutem Alkohol übergossen, der das Wasser verdrängt. Man gießt hierauf Schwefelkohlenstoff zu, der über Bleioxyd rectificirt ist, und fährt so lange damit fort, bis derselbe beim Verdampfen keinen Schwefel mehr hinterläßt, und wascht zuletzt durch Alkohol aus.

Besser ist es noch, den Schwefelkohlenstoff gemischt mit absolutem Alkohol anzuwenden.

Ist die Kohle ausgewaschen, so leitet man durch die Röhre mittelst eines Aspirators einen trockenen Luftstrom, während die Röhre selbst sich im Luftbade bei 120° befindet. Die trockene Kohle wird in der Röhre genau gewogen. Bei einem Versuche fand M. 10,99 pC. Kohle.

Ein kleiner Verlust findet indessen auch hierbei Statt, indem das Wasser, womit man die Kohle auswascht, nicht farblos abfließt. Kocht man Alkohol mit schwach gebrannter Kohle, so trübt sich die Flüssigkeit beim Erkalten, bei Zusatz von Wasser fallen weiße Flocken nieder.

Die sandigen Beimischungen des Pulvers lassen sich annähernd durch Schlemmen bestimmen. 100 Grm. Pulver gaben hierbei 0,148 Grm. Sand, eine Zahl, die etwas zu gering seyn muß.

Verbrennt man die Kohle nach dem Auslaugen des Salpeters und dem Abdestilliren des Schwefels, so erhält man eine nicht

unbedeutende Menge Asche, welche die sandigen Beimengungen einschliefst und die Verunreinigungen des Schwefels enthält. 2,3 Grm. Kohle (oder 21 Grm. Pulver) gaben einen Rückstand von 0,120 Grm. Davon kommen auf die Kohle etwa 0,020 Grm. Asche, auf Sand 0,030 Grm., so dafs der Schwefel 0,070 Grm. fremde Beimischungen haben würde, also über 3 pC. Diefs ist jedenfalls zu viel und mufs zum gröfsten Theil für Sand gerechnet werden.

Das Mittel aller Analysen ist :

Salpeter	79,16
Schwefel	9,72
Kohle	10,99
	99,87.

Den erhaltenen Salpeter mufs man mittelst salpetersaurem Silberoxyd auf einen Chlorgehalt prüfen. Den Schwefel auf einen Gehalt an Arsenik durch Auswaschen mittelst Ammoniak und Zusatz einer Säure. Endlich ist es von Wichtigkeit, die Zusammensetzung der Kohle zu bestimmen. Das durch Auslaugen mit Wasser erhaltene Gemenge von Schwefel und Kohle wird im Sauerstoffstrom oder mittelst chromsaurem Kali verbrannt und das gebildete Wasser und die Kohlensäure gewogen. Zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat mufs zum Auffangen der schwefligen Säure ein Rohr mit Bleihyperoxyd angebracht seyn.

Bei obigem Pulver enthielt die Kohle (nach Abzug der Asche) 88,52 pC. Kohlenstoff und 2,40 pC. Wasserstoff.

Quantitative Bestimmung des Arsens in den Verbindungen mit den gewöhnlichen Metallen.

Levol*) hat eine neue Methode zur Bestimmung des Arsens in Legirungen angegeben, die zwar etwas umständlich, aber wie er sagt, genau ist. Er stützt sich dabei auf folgenden Versuch: Bringt man arsensaures Zinnoxyd in einem gläsernen Schiffchen in ein Glasrohr und leitet einen Strom Wasserstoffgas darüber, während das Glasrohr bis zum Dunkelrothglühen erhitzt wird, so sublimirt das Arsen zum Theil, während eine nicht unbedeutende Menge bei dem reducirten Zinn zurückbleibt. Dieses Zinn löst man in Salzsäure auf, wobei Arsenwasserstoff entweicht, der in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd aufgefangen wird, und es bleibt Wasserstoffarsen zurück, den man abfiltrirt und durch Salpetersäure zersetzt. Man hat demnach das Arsen in drei Portionen. Das sublimirte löst man in Salpetersäure auf; aus dem salpetersauren Silberoxyd fällt man mit einem Chloralkali das Silber und hat dann das Arsen als arsenige Säure in Lösung, die man mit der ersten Portion vereinigt und wozu man ebenfalls die dritte Portion bringt. Die vereinigten Lösungen fällt man durch Schwefelwasserstoff und erhält so alles Arsen als Schwefelarsen.

L. benutzt die bekannte Thatsache, dafs arsenhaltiges Zinn — vorausgesetzt, dafs der Arsengehalt eine gewisse Grenze nicht übersteigt, die aber bei keinem Vorkommen des Zinns erreicht wird — in Salpetersäure gelöst, eine arsenfreie Lösung liefert zur Ansammlung des Arsens.

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVI.

Um daher das Arsen aus irgend einer Lösung, ausgenommen der des Antimons, an Zinnoxyd gebunden zu erhalten, versetzt L. feine Zinnblättchen mit kalter, nicht zu concentrirter Salpetersäure und bringt dieses zur arsenhaltigen Lösung. Es reicht hin, einige Minuten zu kochen, um alles Arsen an Zinnoxyd gebunden herauszufällen. Der Niederschlag wird nach der oben angegebenen Weise behandelt.

Quantitative Bestimmung des Eisens auf nassem Wege.

Seit Pelouze ein Verfahren der Bestimmung des Kupfers auf nassem Wege bekannt machte, das bekanntlich der Gay-Lussac'schen Silberprobe nachgebildet ist, haben verschiedene französische Chemiker ähnliche Methoden für andere Metalle versucht.

Margueritte's*) Verfahren zur Bestimmung des Eisens beruht auf der Wechselwirkung der Eisenoxydulsalze und des übermangansauren Kalis, indem eine gewisse Menge von Eisenoxydul nur eine entsprechende Menge des Mangansalzes zerstört. Die Gleichung, welche den Procefs erklärt, ist folgende:

$$Mn_2\,O_7,\,KO + 10\,FeO = MnO_2 + KO + 5\,Fe_2\,O_3.$$

So lange die Flüssigkeit noch Eisenoxydulsalze enthält, wird die zugesetzte Lösung von übermangansaurem Kali entfärbt; ist dieſs aber nicht mehr der Fall, so reicht ein Tropfen davon hin, um sie rosenroth zu färben.

Enthält die zu prüfende Flüssigkeit auch Eisenoxyd, so mufs dieses vorher in Oxydul umgewandelt werden.

Das Verfahren beschränkt sich auf folgende Operationen:

---

*) Compt. rendus T. XXII p. 857.

1) Auflösen des Minerals in einer Säure.

2) Behandeln der Lösung, wenn sie Eisenoxyd enthält, mit schwefligsaurem Natron und Kochen der Flüssigkeit, um die schweflige Säure auszutreiben.

3) Vorsichtiges Eingiefsen der Normalflüssigkeit von übermangansaurem Kali, bis eine rosenrothe Farbe entsteht und Bestimmen der davon verbrauchten Menge.

Man hat nicht zu fürchten, dafs das vorhandene Eisenoxydulsalz schnell wieder in Oxydsalz verwandelt werde, da nach einem Versuch M's eine Unterbrechung von vier Stunden den Eisengehalt nicht geringer finden liefs, als dieselbe Probe bei der sofortigen Ausführung.

Die in den Eisenerzen gewöhnlich vorkommenden anderen Substanzen, als Zink, Mangan, Titan, Wolfram, Phosphorsäure, Kalk, Magnesia, Thonerde und Kieselsäure, haben keinen Einfluss auf das Resultat des Versuchs; eben so wenig verhindern Kobalt, Nickel und Chrom das Erkennen der rothen Farbe des übermangansauren Kalis. Arsenik und Kupfer allein, die durch schweflige Säure in niedere Oxydationsstufen verwandelt, durch Uebermangansäure aber wieder oxydirt werden, veranlassen eine Unrichtigkeit der Analyse. Arsenik kommt zwar beinahe in jedem Eisenerze vor, wie Walchner zeigte, aber meistens nur in so geringer Menge, dafs sein Einfluss vernachlässigt werden kann. Doch kann man Arsenik und Kupfer auch nach Vertreibung der schwefligen Säuren durch Kochen, durch ein Stück reines Zink als Metalle herausfällen, worauf man die Flüssigkeit filtrirt.

Zur Bereitung der Probeflüssigkeit stellt M. das übermangansaure Kali nach der von Wöhler angegebenen Methode dar. Man schmilzt 1 Aeq. chlorsaures Kali, 3 Aeq. Kalihydrat und 3 Aeq. Manganhyperoxyd nach dem Pulvern zusammen und behandelt die Masse mit so wenig Wasser, dafs man eine sehr concentrirte Lösung erhält, die man mit verdünnter Salpetersäure

versetzt, bis sie schön violett gefärbt ist. Man filtrirt durch Asbest und kann die Lösung nun als Probeflüssigkeit benutzen und lange Zeit ohne Veränderung aufbewahren, wenn man sie vor organischen Substanzen schützt.

Zu ihrer Titrirung löst man 1 Grm. reines Eisen, am besten Klaviersaitendraht, in etwa 20 Cubikcentimeter Salzsäure auf und verdünnt mit 1 Liter Wasser.

Quantitative Bestimmung des Silbers bei Gegenwart von Quecksilber.

Die Methode der Silberbestimmung nach Gay-Lussac ist bekanntlich bei Gegenwart von Quecksilber ungenau. Das Chlorsilber hat in diesem Falle, selbst wenn nur 0,0004 — 0,0005 Quecksilber vorhanden, die Eigenschaft verloren, im zerstreuten Licht sich zu schwärzen.

Levol*) ändert daher in diesem Falle das Verfahren Gay-Lussac's in folgender Weise. Das zu prüfende Silber wird in etwa 5 C.C. Salpetersäure von 32° Baumé gelöst und mit 25 C.C. kaustischem Ammoniak übersättigt, worauf die normale Kochsalzlösung zugefügt und die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt wird. Man beendet nun die Operation, indem man je nach Bedürfnifs die normale Kochsalzlösung oder eine bestimmte Silberlösung so lange zusetzt, als noch Chlorsilber gefällt wird. Hierdurch wird der Einfluss des Quecksilbers vollkommen beseitigt. Auch kann man das bei der Probe gefällte Chlorsilber in Ammoniak lösen und dann durch Essigsäure übersättigen. Levol glaubt, dafs hierbei das Doppelsalz von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Ammoniak gebildet

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVI p. 504.

wird, das in Ammoniak oder Ammoniaksalzen löslich ist, und dafs man die Essigsäure durch jede verdünnte Mineralsäure ersetzen kann.

Gay-Lussac*) bestätigt die Genauigkeit des Verfahrens von Levol und zeigt zugleich, dafs man sogleich essigsaures Ammoniak, oder essigsaures Natron und hierauf die Kochsalzlösung zusetzen kann, und selbst bei Gegenwart von $^1/_{10}$ Quecksilber genaue Resultate erhält. Auch läfst sich das Silber in Schwefelsäure, statt in Salpetersäure auflösen, so dafs die Annahme Levol's von der Bildung des salpetersauren Quecksilberoxyd-Ammoniaks nicht die richtige seyn kann. Er fand zugleich, dafs bei Anwendung von Salpetersäure zur Sättigung des Ammoniaks, statt Essigsäure, der geringste Ueberschufs an freier Säure den Gehalt an Silber zu hoch finden läfst.

Quantitative Bestimmung des Kupfers auf nassem Wege.

Pelouze**) hat einige Aenderungen in seiner Methode***) der Bestimmung des Kupfers auf nassem Wege angebracht und dieselbe ausführlicher beschrieben.

Fällt man eine Auflösung eines Kupfersalzes durch Schwefelnatrium bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man CuS, entsprechend dem CuO, in Verbindung mit Wasser. Kocht man diesen Niederschlag mit einer verdünnten Kupferlösung, so wird dieselbe entfärbt, was bei Gegenwart eines Ueberschusses von Ammoniak noch schneller Statt findet. Ueberschreitet man dabei nicht eine Temperatur von 75 — 80°, so hat der Niederschlag

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. ser. T. XVII, p. 232.

**) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVII p. 393.

***) Diese Annal. Bd. LVI S. 364.

die constante Zusammensetzung 5 CuS, CuO. Erwärmt man aber auf 90, oder namentlich auf 95 — 100°, so nimmt dieser Niederschlag noch beträchtliche Mengen von Kupferoxyd auf. Zugleich wird ein bedeutender Theil des überschüssigen Kupfersalzes in Oxydul verwandelt und bleibt in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst, so dafs man nun auf Zusatz von Schwefelnatrium in der farblosen Flüssigkeit einen schwarzen Niederschlag erhält. Um daher den Kupfergehalt einer Lösung durch Schwefelnatrium bestimmen zu können, mufs man entweder immer bei sehr niedriger, oder sehr hoher Temperatur die Fällung vornehmen.

P. hält es für das beste, die Flüssigkeit bei etwa 75° zu erhalten und die Analyse bei etwas über 75° C. zu beendigen.

Zur Darstellung des Schwefelnatriums leitet man in eine kaustische Natronlauge von 36° Baumé (Seifensiederlauge) einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wodurch nach einigen Stunden Schwefelnatrium sich in Krystallen absetzt, die man aus der Flüssigkeit nimmt und mit kaltem Wasser abwascht. Sie dienen zur Bereitung der Normalflüssigkeit.

Man löst etwa 140 Grm. davon in 1 Liter Wasser auf, läfst die trübe Flüssigkeit sich absetzen und nimmt sie, nachdem sie klar geworden, mit dem Heber ab. Sie mufs die Concentration haben, dafs 1 Grm. reines Kupfer, den man in 5—6 C.C. Salpetersäure gelöst und mit 40 — 50 Grm. Ammoniak versetzt hat, etwa 29 — 31° C.C. davon zur Fällung braucht. Diese Normalflüssigkeit bleibt dann Monate lang farblos und wird durch Säuren kaum getrübt.

Zur Bestimmung ihres Gehalts löst man 1 Grm. reines Kupfer, am besten auf galvanoplastischem Weg niedergeschlagen, in 5 — 6 C.C. käuflicher Salpetersäure auf, entfernt durch Kochen die rothen Dämpfe und giefst 50 C.C. käufliches Ammoniak hinzu. Man bringt das Ganze dann in einem Kolben zum schwachen Kochen, was in der Regel bei etwa 50° C. eintritt, und

gießt tropfenweise die Schwefelnatriumlösung hinzu, wobei man die Flüssigkeit fortwährend im Kochen erhält. Lange Zeit läßt sich die blaue Farbe der Flüssigkeit erkennen, ist dieß nicht mehr möglich, so hört man mit dem Kochen auf, läßt die Flüssigkeit sich klären, wascht den Rand mit wenig Ammoniak ab und gießt, je nach der Intensität der blauen Farbe, größere oder geringere Mengen von Schwefelnatrium zur kochenden Flüssigkeit, worauf man wieder absetzen läßt und so lange das Zufügen wiederholt, als noch die Flüssigkeit blau gefärbt erscheint. Zu Ende der Operation darf die Temperatur 80° nicht übersteigen, was wohl nur selten der Fall ist, da das verdampfende Ammoniak sehr viel Wärme bindet. Bei sehr kurzem Docht kann man zwanzig Minuten lang kochen, ohne diese Temperatur zu überschreiten. Gegen Ende der Operation darf man natürlich nur ein, höchstens zwei Tropfen der Lösung zufügen. Man bemerkt sich die Anzahl der Theile, die man von der Normallösung zur Fällung brauchte. Will man nun eine Legirung untersuchen, so ist es immer gut, vorher den Kupfergehalt annähernd zu bestimmen, damit man zur Prüfung etwa 1 Grm. Kupfer anwendet. Findet man den Gehalt an Kupfer = $^{1}/_{10}$ (wie beim Kanonengut), so nimmt man bei der Probe etwa $^{10}/_{0}$ = 1,1 Grm.

Man wiegt die Probe und löst sie in Salpetersäure auf. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, der die Gegenwart von Antimon oder Zinn anzeigt, so löst man ihn, wenn er beträchtlich ist, durch Zusatz von Salzsäure auf. Außerdem muß man in diesem Falle Blei zusetzen, damit die Zinnsäure, die sonst sehr lange suspendirt bleibt, schneller niedergeschlagen wird.

Nach dem Erkalten setzt man 50 C.C. flüssiges Ammoniak zu, bringt zum Kochen und verfährt dann ganz wie im Vorhergehenden angegeben, indem man tropfenweise so lange die normale Schwefelnatriumlösung zusetzt, bis die Flüssigkeit farblos erscheint.

Gesetzt, man habe 29,5 C.C. gebraucht, während 1 Grm. reines Kupfer 30 C.C. nöthig hat, so beträgt das Kupfer $\frac{29,5}{30}$ = 0,983. Wog nun die angewandte Probe 1,1 Grm., so ist in 1000 Theilen der Legirung enthalten $\frac{0,983 \cdot 1000}{1,1}$ = 893 Kupfer.

Dasselbe Verfahren läfst sich häufig auf Kupfererze oder Vitriole anwenden, bei denen das Eisen indessen durch Kochen mit Salpetersäure stets vollständig in Oxyd übergeführt seyn mufs, indem sonst ein Theil des Kupferoxyds in Oxydul verwandelt wird.

Neues eudiometrisches Verfahren.

Lassaigne hat früher schwefelsaures Manganoxydul durch Kali zersetzt, bei der Analyse der Luft angewandt und zugleich dasselbe als Mittel zur Darstellung von reinem Stickstoff empfohlen. In neuerer *) Zeit gründet er ein ähnliches Verfahren auf die Leichtigkeit, womit das in Späne vertheilte Kupfer sich bei Gegenwart von Ammoniak oxydirt.

Eine gewöhnliche graduirte Glasröhre von 14 — 15 Centimeter Länge und 12 Millimeter Durchmesser, und eine kleine Flasche mit eingeschliffenem Propf von 30 — 35 C.C. Capacität, sind die einzigen nöthigen Gefäfse.

Das Verfahren ist folgendes :

Man bringt in die Flasche 3 — 4 Grm. Drehspäne von blankem Kupfer und füllt sie darauf halb mit destillirtem Wasser und halb mit Ammoniakflüssigkeit. Das verstopfte Glas bringt man mit der Vorsicht in die pneumatische Wanne, dafs die

*) Compt. rend. Bd. XXI p. 890.

Drehspähne nicht die Oeffnung verstopfen. Man mifst nun in der mit Wasser gefüllten Röhre ein Volum Luft ab und bringt dasselbe mit Hülfe eines kleinen Glastrichters in die unter Wasser geöffnete Flasche. Nach dem Einfüllen der Luft verschliefst man die Flasche wieder, nimmt sie aus der pneumatischen Wanne und schüttelt sie acht bis zehn Minuten heftig. Die Flüssigkeit wird blau, nach und nach aber entfärbt sie sich wieder, indem das Kupferoxydammoniak in Kupferoxydulammoniak übergeht. Sobald diefs geschehen, bringt man den Gasrückstand in die graduirte Röhre zurück, wobei man die nöthigen Vorsichtsmafsregeln anwendet. Bei den verschiedenen damit angestellten Versuchen enthielt der Gasrückstand keinen Sauerstoff mehr, denn hineingebrachter Phosphor zeigte weder Phosphorescenz, noch verminderte er das Volumen.

Nach diesem Verfahren wurden stets 79,22 pC. Stickstoff in der Luft gefunden, was sehr nahe mit den von Dumas und Boussingault durch Wägung gefundenen Zahlen (79,17) übereinstimmt.

Unterscheidung des Baryts von Strontian.

Chapman *) benutzt folgende Löthrohrreactionen zur Unterscheidung von Baryt und Strontian, im Falle nur einer von diesen Körpern vorhanden ist. Er schmilzt etwas kohlensaures Natron in dem Ohr des Platindrahts, befeuchtet es dann mit einem Tropfen einer Manganlösung und setzt es so lange der Oxydationsflamme des Löthrohrs aus, bis die Perle beim Erkalten eine grünlichblaue Farbe annimmt. Setzt man nun einen Theil

*) Chem. Gaz. Nr. 91, 1846.

des durch Schwefelsäure aus der zu prüfenden Lösung erhaltenen Niederschlags so lange hinzu, bis die Perle gesättigt ist und schmilzt in der Oxydationsflamme, so nimmt die Perle beim Erkalten entweder eine hellblaue, der früheren ähnliche Farbe an, oder sie wird braun, dunkelgrau oder grünlichbraun. In dem erstern Falle besteht der Niederschlag aus schwefelsaurem Beryt, in dem letztern aus schwefelsaurem Strontian.

Auffindung kleiner Mengen von Alkohol.

Robert D. Thomson empfiehlt folgende Methode, um die geringsten Mengen von Alkohol in einer Flüssigkeit zu entdecken. Er destillirt im Wasserbade $^1/_3$ der Flüssigkeit ab und bringt zu dem Destillat wenige Tropfen einer Chromsäurelösung. Bei Gegenwart von Alkohol bildet sich grünes Chromoxyd, und zugleich bemerkt man Geruch nach Aldehyd. Enthält die zu untersuchende Flüssigkeit Essigsäure, so neutralisirt er sie vor der Destillation mit kohlensaurem Natron.

Unterscheidung der Blutflecken von anderen Flecken.

Persoz fand, dafs Blutflecken von chloriger Säure geschwärzt, während dadurch die meisten Farbstoffe gebleicht werden. Brame*) bemerkt hierzu, dafs die chlorige Säure frei von Quecksilberchlorid seyn mufs, wie man sie leicht nach der Methode von Williamson**), oder durch Schütteln von

*) Gazette méd. de Paris 1846 p. 210.

**) Diese Annal. Bd. LIV S. 133.

frischem Chlorwasser mit Quecksilberoxyd erhält. Brame räth, die Flecken mit schwach alkalischem Wasser auszuziehen und die Versuche dann in Glasröhren anzustellen. Die Auflösung erscheint dann bei einem gewissen Concentrationsgrade in reflectirtem Lichte roth, im durchgehenden Lichte grünlich. Auch Buchner sen. *) bemerkt hierzu, dafs ein Quecksilbergehalt der Säure die Reaction nicht zu beeinträchtigen schien, und dafs die Blutflecken augenblicklich braun, aber nicht schwarz wurden. Auch kann man hierzu Chlorkalk oder Chlornatron, mit Salzsäure versetzt, anwenden.

*) Repert. f. d. Pharm. Bd. XLIII S. 226.

Sachregister

über

Band LVII, LVIII, LIX und LX,

oder

Jahrgang 1846 der Annalen.

A.

Acaroidharz von Botany-Bay, unters. von Stenhouse LVII 84.
Aethyloxyd, gechlortes ameisensaures, untersucht von Cloëz LX 259.
— borsaures, unters v. Ebelmen LVII 320.
— — Analyse von Bouquet und Ebelmen LX 252.
— einfach kieselsaures, untersucht von Ebelmen LVII 334.
— zweifach kieselsaures, v. Ebelmen LVII 338.
— vierfach kieselsaures, v. Ebelmen LVII 341.
— palminsaures, Anal. v. Playfair LX 324.
— palmitonsaures, Analyse von Schwarz LX 66.
Albumin, Schwefelbestimmung desselben, v. Rüling LVIII 306 u. 309.
— — von Verdeil LVIII 318.
Albuminose, über dieselbe, von J. Liebig LVII 129.
— Schwefelbestimmung derselben, von Verdeil, LVIII 319.
Aldehyd, über die Einwirkung der Cyansäure auf denselben, v. Wöhler und Liebig LIX 296.
Alkohol, über die Einwirkung der Cyansäure auf denselben, v. Wöhler und Liebig LIX 291.
— Auffindung kleiner Mengen desselben LX 377.
Allophansäure, Unters. von Liebig und Wöhler LIX 291.
Alloxan, Darstellung desselben nach Gregory LX 267.
Aloë, Unters. v. Robiquet LX 295.
Aloëtin, Untersuchung von Robiquet LX 297.
Aloïsol, entdeckt von Robiquet LX 300.
Aloïsinsäure, entdeckt v. Robiquet LX 302.
Ammoniak, Bestimmung desselben im Harn, von de Vry LIX 383.
— chelidonsaures zweibasisches, Anal. von Lerch LVII 289.
— styphninsaures, einbasisches, Analyse v. Böttger u. Will LVIII 283.
— — zweibasisches, Analyse von Böttger und Will LVIII 284.
— sulfanilsaures, Anal. von Gerhardt LX 314.
Ammoniakgehalt der Ackererde, Untersuchung v. Krocker LVIII 381.
— der Gletscher, Untersuch. von Horsford LIX 113.
Ammoniumplatinchlorid, Löslichkeit desselben in Alkohol, bestimmt von Fresenius LIX 118.
Ammonium-Rutheniumsesquichlorür, Untersuch. von Claus LIX 243.
Amyloxyd, borsaures, Untersuchung von Ebelmen LVII 329.
— — Anal. von Bouquet und Ebelmen LX 253.
— cyanursaures, Unters. v. Schlieper LIX 23.
— kieselsaures, Unters. von Ebelmen LVII 344.
Anilide, über dieselben, von Gerhardt LX 308.
Anilin, einige neue Verbindungen

und Zersetzungsproducte desselben, von A. W. Hofmann LVII 265.
Anilin, Verbindungen desselben mit Phosphorsäure, Untersuchung von Nicholson LIX 212.
Anthoxanthum odoratum, Darstellung von Cumarin daraus, von Bleibtreu LIX 197.
Antimon, Darstellung desselben nach Wittstein LX 216.
Apparat zur Bestimmung der Kohlensäuremenge beim Athmen, von Scharling LVII 23.
Arsen, quantitative Bestimmung desselben, von Levol LX 368.
Arsenikvergiftungen, Anwendung der Magnesia als Gegenmittel LX 196.
Arsensaure Ammoniakmagnesia, Anal. von Levol LX 196.
Aschenanalysen, Verfahren v. Erdmann LX 351.
— — von H. Rose LX 356.
Aspasiolith, Anal. von Scheerer LX 185.
Asperula odorata, Darstellung des Cumarins daraus, von Bleibtreu LIX 179.
Atomgewichte der einfachen Körper LX 173.
Aventurin, künstlicher, Darstellung v. Clement u Fremy LX 199.

B.

Baldriansäure aus Käsestoff, von Liebig LVII 127.
— Oxydationsproduct der Oelsäure, Untersuch. von Redtenbacher LIX 50.
— Destillationsproducte ihrer Salze, Untersuchung von Chancel LX 318.
— Zersetzungsproduct des Leims durch Chromsäure, Untersuch. v. Schlieper LIX 7.
Bariumchlorür, Löslichkeit desselben in Alkohol, bestimmt von Fresenius LIX 127.
Bariumkieselfluor, Löslichkeit desselben in Wasser, bestimmt von Fresenius LIX 120.
Barium, Schwefelmellon-, Anal. von Jamieson LIX 346.
Baryt, allophansaurer, Untersuchung v. Liebig u. Wöhler LIX 292.
Baryt, chelidonsaurer, dreibasischer, Untersuch. von Lerch LVII 293.
— — saurer, Untersuch. v. Lerch LVII 306.
— — zweibasischer, Untersuchung von Lerch LVII 285.
— kohlensaurer, Löslichkeit desselben in Wasser, bestimmt von Fresenius LIX 119.
— ölsaurer, Anal. von Gottlieb LVII 46.
— önanthylsaurer, Anal. v. Bussy LIX 249.
— palminsaurer, Anal. v. Playfair LX 324.
— palmitonsaurer, Anal. v. Schwarz LX 64.
— styphninsaurer, Untersuch. von Böttger und Will LVIII 285.
— Unterscheidung desselben von Strontian LX 376.
Barytsalz der Säure im Kaffe, Anal. von Rochleder LIX 304.
Behenöl, Untersuch. von Walter LX 271.
Behensäure, Untersuch. von Walter LX 271.
Bemerkungen zu der vorhergehenden Arbeit des Herrn Meckel von Heintz LIX 79.
Benzanilid, entdeckt von Gerhardt LX 311.
Benzoësäure und Zimmtsäure, enthalten im Acaroidharz, gefunden von Stenhouse LVII 86.
— Zersetzungsproduct des Leims durch Chromsäure, Untersuchung v. Schlieper LIX 8.
— aus Hippursäure von Dessaignes LVIII 322.
Berberin, über dasselbe, von Fleitmann LIX 160.
— chlorsaures, Anal. von Fleitmann LIX 174.
— chromsaures, saures, Anal. von Fleitmann LIX 171.
— salpetersaures, Anal. von Fleitmann LIX 173.
— salzsaures, Analyse von Fleitmann LIX 173.
— schwefelsaures, saures, Anal. von Fleitmann LIX 170.
— Platinchlorid, Anal. von Fleitmann LIX 175.

Berlinerblau (Turnbulls blue) Anal. v. Williamson LVII 234.
— gewöhnliches, Anal. von Williamson LVII 240.
Blase, Schwefelbestimmung desselben, von Verdeil LVIII 320.
Bleigehalt der käuflichen Salzsäure, Untersuch. von Vogel LX 235.
Bleioxyd, camphoramminsaures, Anal. von Laurent LX 328.
— Carthamin, Anal. v. Schlieper LVIII 371.
— chelidonsaures, dreibasisches, Untersuchung v. Lerch LVII 295.
— — basisches, Untersuch. v. Lerch LVII 306.
— — zweibasisches, Untersuchung von Lerch LVII 288.
— Glycyrrhizin, Anal. von Lade LIX 229.
— kohlensaures, Löslichkeit desselben in Wasser, bestimmt von Fresenius LIX 124.
— nitrocummarinsaures, Analyse v. Bleibtreu LIX 194.
— ölsaures, Anal. von Gottlieb LVII 45.
— oxalsaures, Löslichkeit desselben in Wasser, bestimmt von Fresenius LIX 125.
— schwefelsaures, Löslichkeit desselben in Wasser, bestimmt von Fresenius LIX 125.
— styphninsaures, Untersuch. von Böttger und Will LVIII 290.
Bleisalze der Säure im Kaffe, Anal. von Rochleder LIX 305.
Blut. Abwesenheit der kohlensauren Alkalien in demselben, v. Liebig LVII 126.
Blutflecken, Unterscheidung derselben von anderen Flecken LX 377.
Blutkügelchen, über dieselben, von Dumas LX 258.
Bittererde, styphninsaure, Untersuch. von Böttger u. Will LVII 287.
Bitterspath, Anal. v. Kühn LIX 363.
Boa anaconda, Galle derselben, Untersuch v. Schlieper LX 109.
Boden, Ammoniakgehalt desselben, Untersuch. v. Krocker LVIII 381.
— Kenntnifs des Einflusses des chemischen Moments desselben auf die Vertheilung der Pflanzen, von Hruschauer LIX 198.
Borsäure, neue Verbindung derselben mit den Aetherarten, v. Ebelmen und Bouquet LX 251.
— Verbindung derselben mit Aether, Unters. v. Ebelmen LVII 319.
Brassica Rapa, Aschenanalyse derselben, v. Namür LIX 264.
Bromborsäure, Untersuch. v. Poggiale LX 191.
Bromeuxanthinsäure, Anal. v. Erdmann LIX 241.
Bromeuxanthon LX 242.
Buttersäure, Destillationsproduct des buttersauren Kupferoxyds, von Chancel LX 319.
— im Johannisbrod, entdeckt von Redtenbacher LVII 177.
— Oxydationsproduct der Oelsäure, Untersuch. von Redtenbacher LIX 49.

C.

Calcium, Schwefelmellon-, Anal. von Jamieson LIX 347.
Camphoramminsäure, Untersuch. von Laurent LX 326.
Camphorimid, Untersuch. von Laurent LX 326.
Camphorsäure, wasserfreie, einige Salze derselben, Untersuch. von Laurent LX 330.
Capillarphänomene, über dieselben, von Hagen LX 128.
Caprinsäure, Oxydationsproduct der Oelsäure, Untersuch. v. Redtenbacher LIX 54.
— Destillationsproduct der Oelsäure, Unters. v. Gottlieb LVII 64.
Capronsäure, Oxydationsproduct der Oelsäure, Untersuch. v. Redtenbacher LIX 50.
Caprylsäure, Destillationsproduct der Oelsäure, Untersuch. von Gottlieb LVII 65.
— Oxydationsproduct der Oelsäure, Untersuch. von Redtenbacher LIX 51.
Caries, über die Zersetzung der Knochen bei derselben, v. Bibra LVII 356.
Carthamin, Unters. von Schlieper LVIII 362.
— -Bleioxyd, Anal. von Schlieper LVIII 371.

Carthamin, Zersetzungsproduct durch Alkalien, Anal. von Schlieper LVIII 373.
Casein, Schwefelbestimmung desselben, von Rüling LVIII 307.
— — von Walther LVIII 315.
— — von Verdeil LVIII 319.
Chelidonsäure, Untersuch. derselben, von Lerch LVII 273.
Chinoidin, über die medicinische Wirksamkeit desselben, v. Hruschauer LX 116.
— über die Zusammensetzung und medicinische Wirksamkeit desselben LVIII 348.
— -Platinchlorid, Untersuchung von Liebig LVIII 352.
Chlor, über das Atomgewicht desselben, von Marignac LIX 264.
— Bestimmung des Atomgewichts, von Maumené LX 173; von Marignac LX 180.
Chloracetaminsäure, Anal. v. Cloëz LX 261.
Chloraloïl, entdeckt von Robiquet LX 305.
Chloralis, entdeckt von Robiquet LX 307.
Chlorcholsterin, Anal. v. Meifsner und Schwendler LIX 112.
Chlorcyanilid v. Laurent LX 273.
Chloreuxanthon LX 242.
Chloreuxanthinsäure, Anal. v. Erdmann LX 241.
Chlorogensäure, Anal. von Payen LX 289.
Chlormetalle, Einwirk. des Wassers auf dieselben, v. H. Rose LX 225.
Chlorsalpetersäure, Untersuchung v. Baudrimont LIX 89.
Chlorsäure, Bereitung derselben, von Böttger LVII 138.
Chlorwasserstoffsaures Guanin, Anal. von Unger LIX 67.
Cholacrol, Anal. v. Redtenbacher LVII 158.
Choloidansäure, Anal. von Redtenbacher LVII 160.
Choloidinsäure, Product der Fäulnifs der Galle, Untersuch. v. Gorup-Besanez LIX 137.
— über die Einwirkung der Salpetersäure auf dieselbe, v. Redtenbacher LVII 145.
Cholsäure, Product der Fäulnifs der Galle, Untersuch. von Gorup-Besanez LIX 144.
Cholsäure, Einwirkung der Salpetersäure auf dieselbe, Untersuch. von Schlieper LVIII 375.
Cholsterin, Beiträge zur Kenntnifs desselben, von Schwendler und Meifsner LIX 107.
— über die Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe, von Redtenbacher LVII 145.
Cholsterinsäure, ein Product der Oxydation der Cholsäure, Unters. von Schlieper LVIII 377.
— entdeckt von Redtenbacher LVII 162 und 169.
Chrom, Bestimmung des Atomgewichts derselben, von Berlin LX 182.
Chromoxyd, Bereitung derselben nach Barian LX 203.
— chromsaures, basisches, v. Rammelsberg LX 203.
— Zersetzungsproduct des Leims mit derselben, Untersuchung von Schlieper LIX 1.
— Einwirkung derselben auf Fenchelöl, Untersuch. von Hempel LIX 104.
— Reduction derselben mittelst Ammoniakgas, Alkoholdunst etc., von Böttger LVII 134.
Chrysamminsäure, Unters. v. Robiquet LX 298.
Chrysammamsäure, Untersuch. von Robiquet LX 299
Cinnamen, Anal. v. Kopp LX 269.
Cohäsion von Flüssigkeiten und Adhärenz an feste Körper, v. Donny LX 141.
Condensationshygrometer von Belli LX 154.
Cordierit, Analyse von Scheerer LX 184.
Cumarin, Untersuch. über dasselbe, von Bleibtreu LIX 177.
Cumarinsäure, Unters. von Bleibtreu LIX 183.
Cyanäther, Untersuch. von Liebig und Wöhler LIX 291.
Cyansäure, über die Einwirk. derselben auf Alkohol und auf Aldehyd, von Liebig u. Wöhler LIX 291.

Cyansaures Amyloxyd, Unters. von Schlieper LIX 23.
Cyanverbindungen des Eisens, Untersuchung v. Williamson LVII 225.

D.

Dämpfe, über Spannkraft u. Dichte derselben LX 151.
Daguerrotypiren, Fixirung d. Quecksilberdämpfe dabei, von Waller LX 125.
Dinitrobenzol, über ein neues Zersetzungsproduct desselb., v. Muspratt und A. W. Hofmann LVII 201.

E.

Eidotter, Untersuch. von Gobley LX 275.
Eigelb, Berichtigung über die Zusammensetzung desselb., v. Kodweifs LIX 261.
Eisen, Cyanverbindungen desselben, Unters. von Williamson LVII 225.
— quantitative Bestimmung desselb., v Margueritte LX 369.
— Carburete desselben, Anal. von Karsten LX 229.
Eisenoxyd, chelidonsaures, Unters. von Lerch LVII 300.
— schwefelsaures, Beobachtung von Barreswil LX 204.
Eisenoxydhydrat, über die Löslichkeit desselben in Kalilauge, von Völcker LIX 34.
— über dasselbe, von Wittstein LX 204.
Eisenoxydul, styphninsaures, Unters. v. Böttger u. Will LVIII 289.
Elaidinsäure aus Oelsäure, Unters. von Gottlieb LVII 52.
— Zersetzungsproduct derselb. durch Einwirkung der Luft, Unters. von Gottlieb LVII 61.
Elektromagnet, Wirkung desselben auf die Polarisationsebene nach Faraday, v. Böttger LVII 253.
Elfenbein, Schwefelgehalt desselben, Unters. v. Schlieper LVIII 380.
Endosmose unter Einwirkung des elektrischen Stroms von Napier LX 146.
Epidot, Anal. v. Kühn LIX 373.
Erica herbacea, Aschenanalysen derselben, von Hruschauer LIX 201 und 202.
Essigsäure, Oxydationsproduct der Oelsäure, Unters. von Redtenbacher LIX 48.
— Zersetzungsproduct des Leims durch Chromsäure, Untersuch. von Schlieper LIX 6.
Eudiometrisches Verfahren v. Lassaigne LX 375.
Euxanthinsäure, Unters. von Erdmann LX 238.
Extractivstoffe, über die des Harns, von Scheerer LVII 180.

F.

Feldschnecke, Untersuch derselben, von Braconnot LX 339.
Fenchelöl, Oxydationsproducte durch Chromsäure, Unters. v. Hempel LIX 104.
Ferridcyaneisenkalium, Anal. von Williamson LVII 230.
Ferrocyaneisenkalium, Analyse von Williamson LVII 228.
Festuca glauca, Aschenanalyse derselben, v. Hruschauer LIX 204.
Fett, über die vermeintliche Entstehung desselb. aus Zucker durch Galle, von Meckel LIX 74.
Fettsäure, Destillationsproduct der Oelsäure, Untersuch. von Gottlieb LVII 66.
Fibrin, Schwefelbestimmung desselben, von Rüling LVIII 311.
— — von Verdeil LVIII 318.
— Stickstoffbestimmung desselben, von Melsens LX 114.
— — von Strecker und Unger LX 115.
Fluorcalcium, Löslichkeit und Vorkommen desselben von Wilson LX 233.
Formanilid, entdeckt v. Gerhardt LX 310.

G.

Gas, Untersuchung über das des Meerwassers, von Lewy LVIII 326.
— ölbildendes, Darstellung desselben nach Ebelmen LVII 326.
— aus den Steinkohlengruben, Anal. von Graham LX 218.
Gährung des Weines in offenen Gefäfsen, v. Crasso LIX 359.

Gährung, zuckrige, über dieselbe, von Bouchardat LIX 80.
Gänsefett, Untersuch. desselben und der Oelsäure, von Gottlieb LVII 33.
Galle einer Boa anaconda, Unters. von Schlieper LX 109.
— von Schweinen, Beobachtung derselben, von Gorup-Besanez LIX 156.
— krystallisirte, Unters. v. Verdeil LIX 311.
— des Menschen, Unters. v. Gorup-Besanez LIX 147.
— Producte der freiwilligen Zersetzung derselben, Untersuch. von Gorup-Besanez LIX 129.
— Untersuchung über dieselbe, von Gorup-Besanez LIX 129.
Gallenblasenschleim, Anal. von Gorup-Besanez LIX 147.
Gehlenit, Anal. v. Kühn LIX 371.
Glas, böhmisches, Anal. v. Péligot LX 199.
Gletscher, Ammoniakgehalt derselb., Unters. v. Horsford LIX 113.
Glycerin-Phosphorsäure, Untersuch. von Pelouze LX 321.
— Schwefelsäure, Untersuch. von Pelouze LX 321.
— über dasselbe, von Rochleder LIX 260.
Glycocoll und Verbindungen dseselb., Unters. v. Horsford LX 1.
— Einwirk. des Chlors auf dasselb., Unters. v. Horsford LX 44.
— — der Schwefelsäure auf dass., Unters. v. Horsford LX 39.
— und Bleioxyd, Anal. von Horsford LX 35.
— -Chlorbarium, Anal. v. Horsford LX 31.
— Chlorkalium, Anal. von Horsford LX 31.
— Chlornatrium, Anal. von Horsford LX 31.
— essigsaures, Anal. von Horsford LX 28.
— und harnsaures Ammoniak, Anal. von Horsford LX 38.
— kali, schwefelsaures, Analyse von Horsford LX 38.
— und Kupferoxyd, Anal. v. Horsford LX 33.
Glycocoll, oxalsaures, Analyse von Horsford LX 28.
— palmitinsaures, Anal. v. Horsford LX 29.
— -Platinchlorid, Anal. von Horsford LX 30.
— salpetersaures, Anal. v. Horsford LX 26
— neutrales salzsaures, Anal. von Horsford LX 15.
— basisch salzsaures, Anal. von Horsford LX 16.
— und salzsaures Berberin, Anal. von Horsford LX 32.
— schwefelsaures, wasserfreies, Anal. von Horsford LX 21.
— — wasserhaltiges, Anal. von Horsford LX 23.
— — basisches, Anal. v. Horsford LX 23.
— und schwefelsaures Aethyloxyd, Anal. von Horsford LX 26.
— Silberoxyd, salpetersaures, Anal. von Horsford LX 36.
Glycyrrhizin, über dasselbe, von Lade LIX 224.
Gold, Fällung desselben im metallischen Zustande, von Barral LX 219.
Goldgehalt des Rheinsandes LX 217.
Goldoxydul, zwei neue Reihen von Doppelsalzen desselben, v. Himly LIX 95.
Guanin und seine Verbindungen, Untersuch. von Unger LIX 58.

H.

Haferkörner, Aschenanalyse derselb., von Knop und Schnedermann LX 355.
Hamathionsäure, Anal. von Erdmann LX 240.
Harn, über die Extractivstoffe desselben, von Scheerer LVII 180.
Harnfarbstoff, verschiedene Analysen desselben v. Scheerer LVII 186.
Harnsäure, Darstellung derselben aus Guano, von Bensch LVIII 266.
Harz, das von Xanthorhoea hastilis, Unters. v. Stenhouse LVII 84.
Hausenblase, Schwefelgehalt derselb., Unters. v. Schlieper LVIII 379.
— Schwefelbestimmung derselben von Verdeil LVIII 322.

Hippursäure, Benzoësäure und Leimzucker v. Dessaignes LVIII 322.
— Reinigung derselben, v. Bensch LVIII 267.
Höhemesser, thermometrischer, von Regnault LX 152.
Holzfaser, Einwirkung von Säuren auf dieselbe LX 334.
Hydrophan, Darstellung aus Kieselsäureäther, v. Ebelmen LVII 349.

J.

Johannisbrod, über die Säure desselben, v. Redtenbacher LVII 177.

I.

Iridium, Verhalten desselben, verglichen mit dem des Rutheniums, von Claus LIX 247.
Isomorphie, eigenthümliche Art derselben, v. Scheerer, LX 184.

K.

Käsestoff, Baldriansäure und ein neuer Körper aus demselben, entdeckt von Liebig LVII 127.
Kaffe, Untersuchung desselben, von Payen LX 286.
Kaffebohnen, Untersuch. derselben, von Rochleder LIX 300.
Kaffeinkali, chlorogensaures, Anal. v. Payen LX 292.
Kali, chelidonsaures, dreibasisches, Unters. von Lerch LVII 302.
— chlorsaures, Einwirkung der Salzsäure auf dasselbe, Untersuch. von Böttger LVII 381.
— euxanthinsaures, Anal. v. Erdmann LX 239.
— nitrocholsaures, Anal. von Redtenbacher LVII 157.
— styphninsaures, einbasisches, Untersuchung v. Böttger u. Will LVIII 281.
— — zweibasisches, Untersuch. von Böttger und Will LVIII 282.
Kalium, Bestimmung des Atomgewichts desselben, von Maumené LX 173.
— — von Marignac LX 180.
Kaliumplatinchlorid, Löslichkeit desselben in Alkohol, v. Fresenius LIX 117.
— Rutheniumsesquichlorür, Unters. v. Claus LIX 242.
Kaliumrutheniumchlorid, Unters. von Claus LIX 243.
— Schwefelmellon-, Anal. von Jamieson LIX 344.
Kalk, chelidonsaurer, dreibasischer, Unters. von Lerch LXII 294.
— — saurer, Unters. von Lerch LVII 305.
— — zweibasischer, Untersuch. von Lerch LVII 283.
— Silberoxyd, chelidonsaures, Untersuchung v. Lerch LVII 299.
— kohlensaurer, Hydrat davon, Untersuchung v. Scheerer LX 197.
— kohlensaurer, Löslichkeit desselben in Wasser, bestimmt v. Fresenius LIX 122.
— styphninsaurer, Unters. v. Böttger und Will LVIII 287.
Kerolith, Anal. von Kühn LIX 368.
Kieselsäure, Verbindung derselben mit Aether, Unters. v. Ebelmen LVII 319.
— über die wahrscheinlichste Formel derselben, von Ebelmen LVII 351.
Kieselsäurehydrat, Unters. v. Ebelmen LVII 346.
Kieselfluoranilid von Laurent und Delbos LX 274.
Kleber, Schwefelbestimmung desselben, v. Rüling LVIII 306.
— — von Verdeil LVIII 319.
Klee (Trifolium pratense), Aschenanalyse desselben, von Horsford LVIII 391.
Knochen, über die Zersetz., welche dieselben durch Caries erleiden, von v. Bibra LVII 356.
Knorpeln, Schwefelgehalt derselben, von Verdeil LVIII 320.
Kobaltoxydhydrat, über die Löslichkeit desselben in Kalilauge, von Völker LIX 34.
Kobaltoxydul, styphninsaures, Unters. v. Böttger u. Will LVIII 289.
Königswasser, über dasselbe, von Baudrimont LIX 87.
Kohle, Wirkung derselben auf Metallsalze und vegetabilische Stoffe, Unters. v. Weppen LIX 354.
Kohlensäure, Apparat zur Bestimmung der Menge derselben beim Athmen, v. Scharling LVII 23.
— Bestimmung der Menge derselben,

welche ein Mensch in 24 Stunden ausathmet, v. Scharling LVII 1.
Kohlenstoff und Silber, Berechnung der Atomgewichte derselben nach der Methode der kleinsten Quadrate, v. Strecker LIX 265.
Kokkinonsäure, endeckt von Erdmann LX 243.
Krapp, Beiträge zur Kenntnifs desselben, von Schiel LX 74.
Krapppurpur, Anal. von Schiel LX 76.
Krapproth, Anal. v. Schiel LX 80.
Kreosot, Einwirkung des Salpeters auf dasselbe, Unters. v. Laurent LX 332.
Kryptolith, eine neue Mineralspecies, Unters. v. Wöhler LVII 268.
Krystalllinse, Schwefelbestimmung derselben, v. Rüling LVIII 312.
Krystallin, Schwefelbestimmung desselben, v. Rüling LVIII 313.
Kupfer, quantitative Bestimmung desselben auf nassem Wege, v. Pelouze LX 372.
Kupferoxydhydrat üb. die Löslichkeit desselben in Kalilauge, v. Völker LIX 34.
Kupferoxyd-Ammoniak, styphninsaures, Untersuch. von Böttger und Will LVIII 293.
— Anilin, schwefelsaures, Anal. v. Gerhardt LX 315.
— buttersaures, Destillationsproduct desselben, Unters. von Chancel LX 319.
— chromsaures, Berichtigung einer Angabe über dasselbe, v. Kopp LVII 386.
— essigsaures, Unters. von Roux LX 316.
— -Kali, styphninsaures, Unters. von Böttger und Will LVIII 292.
— styphninsaures, Untersuchung v. Böttger und Will LVIII 290.
— sulfanilsaures, Anal. von Gerhardt LX 314.
— zimmtsaures, Destillationsproducte desselben, Unters. von Hempel LIX 316.

L.

Lactamminsäure, über dieselbe, von Laurent LX 331.
Lactucon, über dasselbe, v. Lenoir LX 83.
Legumin, Schwefelbestimmung desselben, v. Rüling LVIII 305.
— über den Schwefelgehalt desselben, von Liebig LVII 131.
Leim, über die Zersetzungsproducte desselben durch Chromsäure, von A. Schlieper LIX 1.
— Schwefelgehalt desselben, Unters. von Schlieper LVIII 378.
Leimzucker, Benzoësäure und Hippursäure, v. Dessaignes LVIII 322.
— und Verbindungen desselben, Untersuchung v. Horsford LX 1.
Licht, Magnetisirung desselben und das Leuchten der Linien der magnetischen Kraft, von Faraday LVII 261.
Lolium perenne, Anal. der Asche von Fleitmann LVIII 390.
Luft, Untersuch. derselben im Meerwasser, von Lewy LVIII 326.

M.

Magnesia, Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen LX 196.
— Löslichkeit derselben in Wasser, bestimmt v. Fresenius LII 123.
— styphninsaure, Unters. v. Böttger und Will LVII 287.
Magnetisirung des Lichts und das Leuchten der Linien der magnetischen Kraft, v. Faraday LVII 261.
Magnium, Schwefelmellon-, Anal. v. Jamieson LIX 348.
Mangan, Schwefelverbindungen desselben, Unters. v. Völker LIX 35.
Manganoxydulsalze, über die rothe Färbung derselben, von Völker LIX 27.
Manganoxydul, styphninsaures, Untersuchung v. Böttger u. Will LVIII 288.
Mannit, Vorkommen desselben in den Wurzeln von Triticum repens, Untersuchung v. Völcker LIX 380.
Margarinsäurehydrat, Anal. v. Gottlieb LVII 36.
Margarinsäure u. Talgsäure, Schmelzpunkt verschiedener Mischungen derselben, v. Gottlieb LVII 37.

Mellon, die Untersuchung v. Gerhardt u. Laurent über dasselbe beleuchtet v. Liebig LVII 93.
Mellonreihe, neue schwefelhaltige Säure derselben, entdeckt von Jamieson LIX 339.
Mellonverbindungen, Beleucht. einer Untersuchung von Laurent und Gerhardt über dieselben, von Liebig LVIII 227.
Mergel, Unters. einiger Arten, von Krocker LVII 373.
Metacetonsäure, neue Entstehungsweise derselben, von Redtenbacher LVII 174.
— Oxydationsproduct der Oelsäure, Untersuch. von Redtenbacher LIX 48.
Metalle, Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf dieselben, von Maumené LX 205.
— Fällung derselben durch Schwefelwasserstoff LX 237.
— unedle, Glühungserscheinungen derselben in Alkoholdunst, von Böttger LX 117.
Metaphosphorsaures Anilin, Anal. v. Nicholson LIX 221.
Metaxit, Anal. v. Kühn LIX 369.
Methyloxyd, borsaures, Anal. von Bouquet u. Ebelmen LX 253.
— borsaures, Unters. v. Ebelmen LVII 327.
— citronensaures, Untersuch. von Evre LX 325.
Mineralien, Bestimmung des specifischen Gewichts derselben, von Scheerer LX 123.
Mineralanalysen v. Kühn LIX 363.
Molekülarwirkungen über dieselben, von Waller LX 125.
Molekülarveränderung flüssiger und fester Körper durch den Elektromagneten, v. Böttger LVII 257.
Monardaöl, unters. v. Arppe LVIII 41.
Moringasäure, Anal. von Wutler LX 272.
Most, Anal. der Asche desselben, v. Crasso LVII 71.

N.

Nahrungsmittel, Werth derselben, hergeleitet aus dem Stickstoffgehalt, v. Horsford LVIII 166.
— vegetabilische, Stärkmehlgehalt derselben, Unters. von Krocker LVIII 212.
Natrium-Rutheniumsesquichlorür, v. Claus LIX 243.
— Schwefelmellon-, Anal. von Jamieson LIX 345.
Natron, chelidonsaures, einbasisches, Unters. v. Lerch LVII 304.
— — saures, Unters. von Lerch LVII 306.
— — zweibasisches, Untersuch v. Lerch LVII 286.
— gallensaures, Anal. v. Verdeil LIX 314.
— metaphosphorsaures, neue Bildungsweise desselben, v. Jamieson LIX 350.
— styphninsaures, zweibasisches, Untersuchung v. Böttger u. Will LVIII 282.
— sulfanilsaures, Anal. von Gerhardt LX 314.
Neusilber, über dasselbe LX 209.
Nickel, Löthrohrreagens auf dasselbe, von Genth LX 208.
Nickeloxydulkali, styphninsaures, Untersuchung v. Böttger u. Will LVIII 294.
Nicotingehalt verschiedener Tabake, Unters. v. Schlesing LX 257.
Niederschläge, Löslichkeit einiger, bestimmt v. Fresenius LIX 117.
Niobium und Pelopium, Unters. von Rose LX 206.
Nitranilin, chlorwasserstoffsaures, Anal. v. Muspratt u. Hofmann LVII 220.
— oxalsaures, saures, Anal. von Muspratt u. Hofmann LVII 221.
— -Platinchlorid, Anal. v. Muspratt und Hofmann LVII 222.
— Zersetzungsproduct des Dinitrobenzols, Unters. von Muspratt und Hofmann LVII 201.
Nitrobenzoësäure, erhalten a. Zimmtsäure v. Stenhouse LVII 82.
Nitrochlorphenissäure, entdeckt von Laurent u. Delbos LX 333.
Nitrocholsäure, Unters. v. Redtenbacher LVII 155.
Nitrocumarin, Anal. von Bleibtreu LIX 190.
Nitrocumarinsäure, Anal. v. Bleibtreu LIX 192.

Nitrocuxanthinsäure, Anal. v. Erdmann LX 242.

O.

Oele, flüchtige mehrerer Cruciferen, v. Pless LVIII 36.
Oelsäure, Destillationsproducte derselben, v. Gottlieb LVII 63.
— Einwirkung des Sauerstoffs auf dieselbe, Unters. von Gottlieb LVII 48.
— — der salpetrigen Säure auf dies., Unters. v. Gottlieb LVII 52.
— Untersuchung derselben und des Gänsefetts v. Gottlieb LVII 33.
— -Hydrat, Anal. derselben, von Gottlieb LVII 43.
— Oxydationsproducte derselb. durch Salpetersäure, Unters. von Redtenbacher LIX 41.
Oenanthol, Unters. desselben, von Bussy LX 246.
Oenanthylsäure, Oxydationsproduct der Oelsäure, Unters. von Redtenbacher LIX 50.
Oxanilid, entdeckt von Gerhardt LX 308.
Oxydation, über dieselbe, v. Boudault LIX 351.
Oxyprikrinsäure, Anal. von Erdmann LX 245.
Oxyporphyrinsäure, Anal. von Erdmann LX 245.
Ozon, Versuche über dasselbe, von de Vry LIX 383.

P.

Palmin, Anal. v. Playfair LX 324.
Palminsäure, Unters. von Playfair LX 322.
Palmitonsäure und Palmitinsäure, Untersuchung v. Schwarz LX 58.
Patchouli, über dasselbe, von Martius LVII 140.
Pelargonsäure, Oxydationsproduct der Oelsäure, Unters. von Redtenbacher LIX 52.
Pelopium und Niobium, Untersuch. von Rose LX 206.
Pentathionsäure v. Wackenroder LX 189.
Pflanzenschleim, über denselben, von Mulder LX 337.
Phosphor, Säuren desselben, unters. v. Wurtz LVIII 49.
Phosphorchlorid, Einwirk. desselben auf organische Substanzen, Unters. von Cahours LX 254.
Phosphorsäure, Gewinnung ders. aus Urin, v. Stenhouse LVII 89.
Phosphorsäure im Mineralreich LX 190.
— dreibasische, Verbindungen derselben mit Anilin, Untersuch. von Nicholson LIX 216.
Picolin, Untersuch. desselben, von Anderson LX 86.
— -Platinchlorid, Anal. v. Anderson LX 98.
— -Quecksilberchlorid, Anal. v. Anderson LX 99.
— schwefelsaures, Anal. von Anderson LX 97.
Pigment, gelbes des Saflors, Unters. v. Schlieper LVIII 358.
— rothes des Saflors, von Schlieper LVIII 362.
Pikrinsalpetersäure, entstanden aus Acaroidharz und Salpetersäure, Unters. v. Stenhouse LVII 87.
Pistazit, Anal. v. Kühn LIX 377.
Platinchloridguanin, Anal. v. Unger LIX 61.
Polarisationsebene, Ablenkung derselben durch einen Elektromagneten nach Faraday, v. Böttger LVII 253.
Porphyrinsäure, Anal. v. Erdmann LX 243.
Protein, enthält Schwefel LVIII 156.
Proteïnbioxyd, über dasselbe, von Liebig LVII 129.
Proteïnchlorige Säure, Anal. von Kemp LX 105.
Proteïntheorie, über dieselbe, von Laskowski LVIII 129.
— Bemerkungen über dieselbe, von Kemp LX 104.
Pyrophosphorsaures Anilin, Anal. v. Nicholson LIX 220.
Pyrus Amelanchier, Aschenanalyse ders., v. Hruschauer LIX 206.

Q.

Quecksilber, Reinigung desselb. nach Ulex LX 210.
Quecksilbercyanid, einfach basisches, Darstellung desselben, v. Schlieper LIX 10.
Quecksilberoxyd und Ammoniak nach Millon LX 211.

Quecksilberoxyd, schwefels., Schwefelquecksilber, Anal. von Jacobsen LX 210.

R.

Respiration der Frösche, Untersuch. von Marchand LX 347.
— der chemische Procefs derselben, von Liebig LVIII 335.
Roggenkörner, Aschenalyse derselb., von Geradewohl LX 355.
Rohrzucker, Umwandlung desselben in eine der Cellulose isomere Substanz, von Tilley und Maclagan LX 263.
Rubinglas, Anal. v. Böhme LX 198.
Ruthenium, über die chemischen Verhältnisse desselben, verglichen mit denen des Iridiums, von Claus LIX 234.
— -Chlorür, v. Claus LIX 238.
— -Sesquichlorür, von Claus LIX 240.
— -Oxydul, v. Claus LIX 236.
— -Oxyd, v. Claus LIX 237.
— -Sesquioxydul, v. Claus LIX 236.
— -Säure, v. Claus LIX 237.

S.

Saccharum officinarum, Analyse der Asche desselben, v. Stenhouse LVII 72.
Safior, über das rothe und gelbe Pigment desselben, v. Schlieper LVIII 357.
Salicylsäure, Bildung von Cumarinsäure, v. Bleibtreu LIX 189.
Salpetersaures Guanin, Analyse von Unger LIX 63.
Salpetersäurebildung bei eudiometrischen Verbrennungen, v. Kolbe LIX 208.
Salpetrige Säure, Einwirkung derselben auf Oelsäure, Untersuchung von Gottlieb LVII 52.
Salzsäure, Einwirkung derselben auf chlorsaures Kali, von Böttger LVII 381.
Säuren, von der Form $(CH)_n O_4$, über allgemeine Entstehungsweise derselben, von Redtenbacher LIX 41.
Schafgarbe, (Achillea millefolium) über zwei Bestandtheile derselb., v. Zanon LVIII 21.
Schellack, Gehalt dess. an Schwefelarsenik, Untersuch. von Büchner LIX 96.
Schiefspulver, Anal. desselben, von Marchand LX 362.
Schleim a. Gallenblasen, v. Gorup-Besanez LIX 147.
Schleimstoff, über den flüssigen des thierischen Körpers, v. Scheerer LVII 196.
Schwämme, düngende Kraft derselb. v. Schlossberger LVIII 90.
Schwefel, Bestimmung desselben in verschiedenen Pflanzen LX 355.
— — desselben im Taurin, v. Redtenbacher LVII 171.
— — desselben in einigen organischen Körpern v. Verdeil LVIII 317.
— — desselben in schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Pflanzen- und Thierorganismus, v. Rüling LVIII 301.
Schwefelbestimmung, neue Methode derselben, v. Kemp LX 106.
Schwefelgehalt, über denselben in dem stickstoffhaltigen Bestandtheil der Erbsen, v. Liebig LVII 131.
— Gehalt daran im Leim, Unters. v. Schlieper LVIII 378.
— des Caseins, v. Walther LVIII 315.
Schwefelarsenik, Vorkommen desselben im Schellak, Untersuch. v. Büchner LIX 96.
Schwefelcyan, Zusammensetzung desselben und Darstellung einer Säure daraus, v. Jamieson LIX 339.
Schwefelcyanblei, Zersetzbarkeit desselben durch Schwefelwasserstoff, von Jamieson LVIII 264.
Schwefelcyankupfer, Zersetzbarkeit desselb. durch Schwefelwasserstoff LVIII 264.
Schwefelmangan - Schwefelkalium, Anal. v. Völker LIX 37.
— -Schwefelnatrium, Anal. v. Völker LIX 37.
Schwefelmellonwasserstoffsäure, Untersuchung v. Jamieson LIX 339.
Schwefelruthenium, Untersuch. von Claus LIX 245.
Schwefelsäure, Bildung derselben aus Schwefelwasserstoff LX 167.
— Gehalt derselben an schwefelsaurem Bleioxyd LX 234.

Schweflige Säure, Reagens auf dieselbe, v. Wackenroder LX 189.
Schwein, Entwickelung der mineralischen Substanzen in dem Knochensystem desselben, Untersuch. von Boussingault LIX 322.
Scirpus lacustris, Aschenanalyse desselben, v. Fleitmann LVIII 391.
Seewasser, Untersuch. v. Forchhammer LX 194.
Sesleria coerulea, Aschenanalyse derselben, von Hruschauer LIX 204.
Silber, über das Spratzen desselben, von Rose LX 213.
— und Kohlenstoff, Berechnung der Atomgewichte derselb., v. Strecker LIX 265.
— Bestimmung des Atomgewichts desselben, v. Maumené LX 173.
— von Marignac LX 180.
— quantitative Bestimmung desselb. bei Gegenwart von Quecksilber, von Levol LX 371.
— Schwefelmellon-, Anal. von Jamieson LXI 349.
Silberoxyd, camphoramminsaures, Anal. v. Laurent LX 329.
— chelidonsaures, zweibasisches, Untersuch. v. Lerch LVII 281.
— — dreibasisches, Untersuch. von Lerch LVII 298.
— cholsterinsaures, Anal. v. Redtenbacher LVII 162 und 169.
— nitrocumarinsaures, Analyse von Bleibtreu LIX 194.
— palminsaures, Anal. v. Playfair LX 323.
— palmitonsaures, Analyse von Schwarz LX 64.
— salpetersaures, Bemerkung von Schaffner LX 214.
— styphninsaures, Untersuch. von Böttger und Will LVIII 291.
— trigensaures, Anal. von Liebig und Wöhler LIX 299.
— überharnsaures, Analyse von Unger LIX 72.
Soda, Salzgehalt derselben, Unters. von Girardin LX 235.
Soolmutterlauge zu Unna, Unters. derselben v. Liebig LIX 330.
Sorbus Aria, Aschenanalyse derselb., von Hruschauer LIX 206.
Speichel, Gehalt desselben an Schwefelcyan, Unters. v. Pettenkofer LX 344.
Spinacea oleracea, Anal. der Asche derselben, von Saalmüller LVIII 389.
Stärkmehlgehalt der vegetabilischen Nahrungsmittel, Untersuchung von Krocker LVIII 212.
Stickstoff, Bestimmung desselben in organischen Körpern, v. Melsens LX 112.
Strontian, Unterscheidung desselben von Baryt LX 376.
— kohlensaurer, Löslichkeit desselben in Wasser, bestimmt v. Fresenius LIX 121.
— schwefelsaurer, Löslichkeit desselben in Wasser, bestimmt von Fresenius LIX 121.
— styphninsaurer, Untersuch. von Böttger u. Will LVIII 286.
Strontium, Schwefelmellon-, Anal. von Jamieson LIX 347.
Strontiumchlorür, Löslichkeit desselben in Alkohol, bestimmt von Fresenius LIX 127.
Struvit, über dens., v. Ulex LVIII. 99.
Strychnin, Reaction auf dasselbe, von Otto LX 273.
Sulfanilsäure, entdeckt v. Gerhardt LX 312.
Styphninsäure, über dieselbe, von Böttger und Will LVIII 273.
Styrol, Darstellung desselben aus Zimmtsäure, v. Hempel LIX 319.

T.

Tabak, über die Säuren desselben, von Goubil LX 265.
Talgsäure u. Margarinsäure, Schmelzpunkt verschiedener Mischungen derselben, v. Gottlieb LVII 37.
Talgsäurehydrat, Anal. von Gottlieb LVII 35.
Tartraminsäure, über dieselbe, von Laurent LX 331.
Taurin, über die Zusammensetzung desselben, von Redtenbacher LVII 170.
— Product der Fäulnifs der Galle, entdeckt von Gorup-Besanez LIX 132.
Temperaturveränderungen, zusammenhängend mit der Entwickelung der Pflanzen, v. Dove LVIII 117.

Terpentincampher, über denselben, von Wiggers LVII 247.
Thonerde, Auflöslichkeit derselben in ammoniakalischem Wasser LX 201.
Tonkabohnen, Darstell des Cumarins daraus, v. Bleibtreu LIX 181.
Trifolium pratense, Aschenanalyse desselb., v. Horsford LVIII 391.
Trigensäure, Untersuch. v. Liebig und Wöhler LIX 296.
Triticum repens, enthält Mannit, Untersuchung v. Völcker LIX 380.

U.

Ueberharnsäure, Unters. v. Unger LIX 69.
Umbellinsäure, Unters. v. Hempel LIX 104.
Uran, Bestimmung des Atomgewichts desselben, v. Peligot LX 183.
Urethan, neue Bildungsweise desselben, von Wurtz LX 264.
Urin, Gewinnung der Phosphorsäure aus dems., v. Stenhouse LVII 89.

V.

Valeracetonitril, Zersetzungsproduct des Leims durch Chromsäure, Untersuchung v. Schlieper LIX 16.
Valeral, Unters. v. Chancel LX 318.
Valeronitril, Zersetzungsproduct des Leims durch Chromsäure, Untersuchung v. Schlieper LIX 15.

W.

Wachs, aus Chamaerops humilis, Anal. v. Teschemacher LX 270.
Wärmeentwickelung bei der chemischen Verbindung LX 164.
Wärmestrahlung, über dieselbe, von de la Prevostage u. Desains LX 161.
Wein, Gährung desselben in offenen Gefäßen LIX 359.
Wein und Bier betreffend, v. Buchner LVIII 107.
Weingährung, über dieselbe, von Liebig LVII 118.
Weinrebe, Asche derselben, Untersuchung v. Crasso LVII 67.
Weizen, Asche des gesunden und brandigen, v. Petzhold LX 361

X.

Xanthin, über dasselbe, v. Einbrodt LVIII 15.
Xanthorboea hastilis, über das Harz derselb., v. Stenhouse LVII 84.

Z.

Zimmtsäure, Untersuch. derselben, v. Kopp LX 269.
— Destillationsproducte derselben, Untersuch. v. Hempel LIX 320.
— Einwirkung des Chlors auf dasselbe, Untersuch. v. Stenhouse LVII 79.
— und Benzoësäure im Acaroidharz enthalten, gefunden von Stenhouse LVII 96.
Zinkoxyd, neues Salz desselben, entdeckt v. Allan LX 107.
— basisch-kohlensaures, Löslichkeit desselben in Wasser, bestimmt v. Fresenius LIX 126.
— chromsaures, Berichtigung einer Angabe über dasselbe, v. Kopp LVII 386.
— styphninsaures, Untersuchung v. Böttger u. Will LVIII 287.
Zinn, Verbindung derselben mit Jod und Chlor, v. Henry LX 215.
Zinnoxydul, Darstellung desselben nach Roth LX 214.
Zucker, Einwirkung der Schwefelsäure auf denselben, von Marchand LX 262.
— angebliche Eigenschaft der Galle denselben in Fett überzuführen LVIII 96.
Zuckerrohr, Anal. der Asche desselben, v. Stenhouse LVII 72.

Autorenregister.

A.

Abria, Wärme bei der Verbindung von Chlor und Wasserstoff LX 164.
Allan, Notiz über ein neues Zinksalz LX 107.
Anderson, über Picolin LX 86.
Anthon, über den Gehalt der Schwefelsäure an schwefelsaurem Bleioxyd LX 234.
Arppe, über Monardaöl LVIII 41.

B.

Barian, Bereitung von Chromoxyd LX 203
Barral, über die Fällung des Goldes im metallischen Zustande LX 219.
Barreswil, Beobachtungen über schwefelsaures Eisenoxyd LX 204.
Baudrimont, über Königswasser LIX 87.
Belli, Condensationshygrometer LX 154.
Bensch, Reinigung der Hippursäure LVIII 267.
— Darstellung der Harnsäure aus Guano LVIII 266.
Berlin, Bestimmung des Atomgewichts des Chroms LX 182.
Bibra, über die Zersetzung, welche die Knochen durch Caries erleiden LVII 356.
Bineau, über die Spannkraft einiger Dämpfe LX 157.
Bleibtreu, über Cumarin LIX 177.
Böhme, Anal. v. Rubinglas LX 198.
Böttger, über die Ablenkung der Polarisationsebene durch den Elektromagneten LVII 253.
— über die Molekülarveränderung fester und flüssiger Körper durch den Elektromagneten LVII 257.
— über die Einwirkung der Salzsäure auf chlorsaures Kali LVII 381.
- Glühungserscheinungen unedler Metalle im Alkoholdunst LX 117.
Böttger, üb. Reduction der Chromsäure durch Ammoniakgas, Alkoholdunst etc. LVII 134.
— über eine neue Bereitung der Chlorsäure LVII 138.
— und Will, über die Styphninsäure LVIII 273.
Bouchardat, über die zuckerige Gährung LIX 80.
Boudault, üb. Oxydation LIX 315.
Bouquet u. Ebelmen, neue Verbindungen der Borsäure mit den Aetherarten LX 251.
Boussingault, über die Entwickelung der mineralischen Substanzen in dem Knochensystem des Schweins LIX 322.
Braconnot, Untersuch. der Feldschnecke LX 339.
— Limacin LX 341.
Brame, Unterscheidung der Blutflecken v. ander. Flecken LX 377.
Büchner, Mittheilung Wein und Bier betreffend LVIII 107.
Büchner, über den Gehalt von Schwefelarsenik im Schellak LIX 96.
Bussy, über Oenanthol LX 246.

C.

Cahours, Einwirkung von Phosphorchlorasil auf organische Substanzen LX 254.
Chancel, über die Destillationsproducte des buttersauren Kupferoxyds LX 319.
— über die Destillationsproducte der baldriansauren Salze LX 318.
Chapman, Unterscheidung des Baryts von Strontian LX 376.
Claus, über die chemischen Verhältnisse des Ruthens LIX 234.
Clemendot u. Fremy, Darstellung von Aventurin LX 199.
Cloëz, über gechlortes ameisensaures Aethyloxyd LX 259.

Crasse, über die Gährung des Weins in offenen Gefäfsen LIX 359.
— Analyse der Asche der Weinrebe LVII 67.

D.

Daubrée, über den Goldgehalt des Rheinsandes LX 217.
Delbos und Laurent, über Nitrochlorphenissäure LX 333.
— — über Kieselfluoranilid LX 274.
Desains de la Prevostay, über Wärmestrahlung LX 161.
Dessaignes, über Hippursäure, Benzoësäure und Leimzucker LVIII 322.
Donny, über Cohäsion von Flüssigkeiten und Adhärens auf feste Körper LX 141.
Dove, Temperaturveränderung der Atmosphäre durch Entwickelung der Pflanzen LVIII 117.
Dumas, üb. die Bildung der Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff LX 187.
— über Blutkügelchen LX 258.

E.

Ebelmen, Untersuchung über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether LVII 319.
— und Bouquet, neue Verbindungen der Borsäure mit den Aetherarten LX 251.
Einbrodt, Beiträge zur Atomentheorie LVIII 1.
— Zusammensetz. des Harnoxyds LVIII 15.
Erdmann, über Euxanthinsäure LX 238.
— über Aschenanalysen LX 351.
Evre, über citronensaures Methyloxyd LX 325.

F.

Faraday, über die Magnetisirung des Lichts und das Leuchten der Linien der magnetischen Kraft LVII 261.
Favre u. Silbermann, Bestimmung der Verbrennungswärme LX 165.
Fleitmann, Anal. der Aschen von Lolium perenne und Scirpus lacustris LVIII 389.
Fleitmann, üb. Berberin LIX 160.
Forchhammer, Untersuchung des Seewassers LX 194.
Fremy u. Clemendot, Darstellung von Aventurin LX 199.
Frescnius, über die Löslichkeit einiger Niederschläge LIX 117.

G.

Gay-Lussac, Bemerkungen zu Levol's Methode der Silberbestimmungen bei Gegenwart von Quecksilber LX 372.
Genth, Löthrohrreaction auf Nickel LX 208.
Geradewohl, Aschenanalyse von Roggenkörnern LX 355.
Gerhardt, über Anilide LX 368.
Gobley, Untersuchung des Eidotters LX 275.
v. Gorup-Besanez, Untersuchung über Galle LIX 129.
Gottlieb, Untersuchung der Oelsäure und des Gänsefetts LVII 33.
Goubil, über die Säuren des Tabaks LX 265.
Graham, über die Zusammensetzung des Grubengases LX 218.
Gregory, über die Darstellung des Alloxans LX 267.

H.

Hagen, über den Zustand der Oberfläche von Flüssigkeiten und den Grund der Capillarphänomene LX 128.
Harzenmüller, über eine angebliche Darstellung v. Cyan LVIII 102.
Heintz, Bemerkungen zu der Arbeit des Hrn. Meckel LIX 79.
Herapel, Destillationsproducte des zimmtsauren Kupferoxyds LIX 316.
— über die Producte der Oxydation des Fenchelöls durch Chromsäure LIX 104.
Henry, über die Verbindungen des Zinns mit Jod und Chlor LX 215.
Himly, über zwei neue Reihen von Sauerstoffdoppelsalzen von Goldoxydul LIX 95.
Hofmann, A. W., über einige neue Verbindungen und Zersetzungsproducte des Anilins LVII 265.
— und Muspratt, über Nitranilin, ein Zersetzungsproduct des Dinitrobenzols LVII 201.

Holtzmann, über die Spannkraft der Dämpfe LX 151.
Horsford, über den Werth vegetabilischer Nahrungsmittel, hergeleitet aus ihrem Stickstoffgehalt LVIII 166.
— Analyse der Asche des Klee's (Trifolium pratense) LVIII 391.
Horsford, über den Ammoniakgehalt der Gletscher LIX 113.
— über Glycocoll und einige seiner Verbindungen LX 1.
Hruschauer, Beiträge zur Kenntnifs des chemischen Moments im Boden auf die Vertheilung der Pflanzen LIX 198.
— über die medicinische Wirksamkeit des Chinoidins LX 116.

J.

Jacobson, Analyse von schwefelsaurem Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber LX 210.
Jamieson, über die Zersetzbarkeit des Schwefelcyanbleis und Kupfers durch Schwefelwasserstoff LVIII 264.
— über Schwefelcyan und eine neue schwefelhaltige Säure der Mellonreihe LIX 339.
— über eine neue Bildungsweise des metaphosphorsauren Natrons LIX 350.

K.

Karsten, über die Carburete des Eisens LX 229.
Kemp, über Proteïntheorie LX 104.
Knapp, medicinische Wirkung des Lebenthrans LVIII 84.
— Untersuch. einer antiken Bronze LVIII 104.
Knop u. Schnedermann, Aschenanalyse von Haferkörnern LX 355.
Kodweifs, Berichtigung über die Zusammensetzung des Eigelbs LIX 261.
Kopp, E., Untersuchung der Zimmtsäure LX 269.
— H., Berichtigung einer Angabe über chromsaures Zinkoxyd und Kupferoxyd LVII 316.
Kolbe, über Salpetersäurebildung bei eudiometrischen Processen LIX 208.
Krocker, über den Stärkmehlgehalt der vegetabilischen Nahrungsmittel LVIII 212.
— Untersuchung über den Ammoniakgehalt der Ackererde LVIII 381.
— Untersuchung einiger Mergelarten LVII 373.
Kühn, Mineralanalysen LXI 363.

L.

Lade, über Glycyrrhizin LIX 224.
Laskowsky, über Proteïntheorie LVIII 129.
Lassaigne, neues eudiometrisches Verfahren LX 375.
Laurent, über die Einwirkung der Salpetersäure auf Kreosot LX 332.
— über Camphorammins äure, Camphorimid und einige andere Amidsäuren LX 316.
— über Chlorcyanilid LX 273.
— und Delbos, über Kieselfluoranilid LX 274.
— — über Nitrochlorphenissäure LX 333.
Lenoir, über Lactucon LX 83.
Lerch, Untersuchung der Chelidonsäure LVII 273.
Levol, quantitative Bestimmung des Arsens LX 368.
— quantitative Bestimmung des Silbers bei Gegenwart von Quecksilber LX 371.
— arsensaure Ammoniakmagnesia LX 196.
Lewy, Untersuchung des Gases im Meerwasser LVIII 326.
Liebig, J., über das Proteïnbioxyd LVII 129.
— über den Schwefelgehalt des stickstoffhaltigen Bestandtheils der Erbsen LVII 131.
— über die Abwesenheit der kohlensauren Alkalien im Blut LVII 126.
— Baldriansäure und ein neuer Körper aus Käsestoff LVII 127.
— Herr Gerhardt und die organische Chemie LVII 93.
— über die Weingährung LVII 118.
— Beleuchtung einer Untersuchung

von Laurent und Gerhardt über die Mellonverbindungen LVIII 227.
Liebig, J., über die Zusammensetz. u. medicinische Wirksamkeit des Chinoidins LVIII 348.
— über den chemischen Procefs der Respiration LVIII 335.
— Untersuchung der Soolmutterlauge zu Unna LIX 330.
— und Wöhler, über die Einwirkung der Cyansäure auf Alkohol und Aldehyd LIX 291.

M.

Maclagan u. Tilley, Umwandlung des Rohrzuckers in eine der Cellulose isomere Substanz LX 263.
Malaguti u. Durocher, über die Auflöslichkeit von Thonerde in ammoniakalischem Wasser LX 201.
Marchand, R. F., über die Respiration der Frösche LX 347.
— über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker LX 262.
— Analyse des Schiefspulvers LX 362.
Margueritte, quantitative Bestimmung des Eisens auf nassem Wege LX 369.
Marignac, über die Atomgewichte des Silbers, Chlors und Kaliums LX 180.
— über das Atomgewicht des Chlors LIX 264.
Martius, über Herba Patchouli LVII 140.
Maumené, Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Metalle LX 205.
— über die Atomgewichte des Chlors, Silbers und Kaliums LX 173.
Meckel, über die vermeintliche Entstehung des Fetts aus Zucker durch Galle LIX 74.
Meifsner u. Schwendler, Beiträge zur Kenntnifs des Cholsterins LIX 107.
Melsens, Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern LX 112.
Millon, über Quecksilberoxyd und Ammoniak LX 211.
Mulder, über die Einwirkung von Säuren auf Holzfaser LX 334.
— über Pflanzenschleim LIX 337.
Muspratt u. Hofmann, über Nitranilin, ein Zersetzungsproduct des Dinitrobenzols LVII 201.

N.

Namür, Analyse der Asche von Brassica Rapa LIX 264.
Napier, über Endosmose unter Einwirkung des elektrischen Stroms LX 146.
Nicholson, über Verbindungen von Anilin mit Phosphorsäure LIX 213.

O.

Otto, Reaction auf Strychnin LX 273.
Oppermann, Verhalten der organischen Basen gegen doppelt kohlensaure Alkalien bei Gegenwart von Weinsäure LVIII 47.

P.

Payen, Untersuchung des Kaffe's LX 286.
Péligot, über das Atomgewicht des Urans LX 183.
— Analyse von böhmischem Glas LX 199.
Pelouze, quantitative Bestimmung des Kupfers auf nassem Weg LX 372.
— über Glycerinschwefelsäure und Phosphorsäure LX 321.
Pettenkofer, über den Schwefelcyangehalt des Speichels LX 344.
Petzhold, Analyse der Asche von gesundem und brandigem Weizen LX 361.
Playfair, über Palminsäure LX 322.
Pless, über flüchtige Oele von Cruciferen LVIII 36.
Poggiale, über Bromborsäure LX 191.
de la Prevostay und Desains, über Wärmestrahlung LX 161.

R.

Rammelsberg, über basischchromsaures Chromoxyd LX 203.
Redtenbacher, über die Zusammensetzung des Taurins LVII 170.
— über eine neue Entstehungsweise der Metacetonsäure LVII 174.

Redtenbacher, über die Säure im Johannisbrod LVII 177.
— über die Einwirkung der Salpetersäureauf Cholsterin und Choloidinsäure LVII 145.
— über allgemeine Entstehungsweise der Säuren $(CH)_n O_4$ unter 300° C. siedend LIX 41.
Regnault, Einrichtung eines thermometrischen Höhenmessers LX 152.
Robiquet, über Aloë LX 295.
Rochleder, über Glycerin LIX 260.
— Untersuchung der Kaffebohnen LIX 300.
Rose, über Niobium und Pelopium LX 206.
— über das Spratzen des Silbers LX 213.
Rose, über die Einwirkung des Wassers auf Chlormetalle LX 225.
— Rose, über Aschenanalysen LX 356.
Roth, Darstellung von Zinnoxydul LX 214.
Roux, über essigsaures Kupferoxyd LX 316.
Rüling, Bestimmung des Schwefelgehalts in den schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Pflanzen- und Thierorganismus LVIII 301.

S.

Saalmüller, Analyse der Asche von Spinacea oleracea LVIII 389.
Schaffner, über Höllenstein LX 214.
Scharling, Bestimmung der Menge der Kohlensäure, welche ein Mensch in 24 Stunden ausathmet LVII 1.
Scheerer, Bestimmung des specifischen Gewichts von Mineralien LX 123.
— Analyse vom Hydrat des kohlensauren Kalkes LX 197.
— über eine eigenthümliche Art der Isomorphie LX 184.
— über die Extractivstoffe des Harns LVII 180.
— über den flüssigen Schleimstoff des thierischen Körpers LVII 196.
Schiel, Beiträge zur Kenntnifs des Krapps LX 74.
Schiel, über die Eigenschaft d. Galle den Zucker in Fett überzuführen LVIII 96.
Schlesing, über den Nicotingehalt verschiedener Tabake LX 257.
Schlieper, über cyansaures Amyloxyd LIX 23.
— über die Zersetzungsproducte des Leims durch Chromsäure LIX 1.
— über die Galle der Boa anaconda LX 109.
— über die Einwirkung der Salpetersäure auf Cholsäure LVIII 375.
— über das rothe und gelbe Pigment des Safflors LVIII 357.
Schlossberger, düngende Kraft der Schwämme LVIII 90.
— über Caseïn LVIII 92.
— über Fibrin LVIII 95.
Schnedermann u. Knop, Aschenanalyse von Haferkörnern LX 355.
Schwarz, über Palmitonsäure und Palmitinsäure LX 58.
Schwendler u. Meifsner, Beiträge zur Kenntnifs des Cholsterins LIX 107.
Silbermann und Favre, Bestimmung der Verbrennungswärme LX 165.
Stenhouse, Analyse der Asche von Saccharum officinarum LVII 72.
— über das Harz von Xanthorhoea hastilis LVII 84.
— über das bei der Einwirkung von Chlor auf Zimmtsäure entstehende Oel LVII 79.
— über die Gewinnung der Phosphorsäure aus Urin LVII 89.
Strecker, über die Atomgewichte des Silbers und Kohlenstoffs LIX 265.
— und Unger, Stickstoffbestimmung des Fibrins LX 115.

T.

Teschemacher, über das Wachs aus Chamaerops humilis LX 270.
Thomson, R. D., Auffindung kleiner Mengen von Alkohol LX 377.
Tilley u. Maclagan, Umwandlung des Rohrzuckers in eine der Cellulose isomere Substanz LX 263.

U.

Ulex, Reinigung des Quecksilbers LX 210.

Ulex, über Struvit LVIII 99.
Unger, B., über das Guanin und seine Verbindungen LIX 58.
— über die Ueberharnsäure LIX 69.
— Bemerkungen zur Notiz des Hrn. Einbrodt LVIII 18.
— und Strecker, Stickstoffbestimmung des Fibrins LX 115.

V.

Verdeil, über krystallisirte Galle LIX 311.
— Schwefelbestimmung einiger organischen Körper LVIII 317.
— über Fällung der Metalle durch Schwefelwasserstoff LX 237.
— über den Bleigehalt der käuflichen Salzsäure LX 235.
Völker, über das Vorkommen des Mannits in den Wurzeln von Triticum repens LIX 380.
— über die rothe Färbung der Manganoxydulsalze LIX 27.
— über die Löslichkeit der Hydrate von Eisen-, Kupfer- und Kobaltoxyd in Kalilauge LIX 34.
— über einige Schwefelmanganverbindungen LIX 35
de Vry, chemische Notizen LIX 383.

W.

Wackenroder, über Pentathionsäure und Reagens auf schweflige Säure LX 189.
Waller, über Molekülarwirkungen. Fixirung der Quecksilberdämpfe beim Daguerrotypiren LX 125.
Walter, über das Behenöl LX 271.
Walther, Dr. med., Bestimmung des Schwefelgehalts des Caseïns LVIII 315.
Weppen, über die Wirkung der Kohle auf Metallsalze und vegetabilische Stoffe LIX 354.
Wiggers, über den Terpentincampher LVII 247.
Will u. Böttger, über die Styphninsäure LVIII 273.
Williamson, Untersuchung einiger Cyanverbindungen des Eisens LVII 225.
Wilson, über Löslichkeit und Vorkommen von Fluorcalcium LX 233.
Wittstein, Darstellung von Antimon LX 216.
— über Eisenoxydhydrat LX 204.
Wöhler, über Kryptolith, eine neue Mineralspecies LVII 268.
— Harnstoff i. Fruchtwasser LVIII 98.
— und Liebig, über die Einwirkung der Cyansäure auf Aldehyd und Alkohol LIX 291.
Wurtz, über eine neue Bildungsweise des Urethans LX 204.
— Untersuchung der Säuren des Phosphors LVIII 49.

Z.

Zanon, über Achilleïn und Achilleasäure LVIII 21.

Druck der C. Lichtenberger'schen Buchdruckerei (W. Keller) in Giefsen.